



Caractérisation structurale de la birnessite : Influence du protocole de synthèse

Anne-Claire Gaillot

► To cite this version:

Anne-Claire Gaillot. Caractérisation structurale de la birnessite : Influence du protocole de synthèse. Géologie appliquée. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2002. Français. NNT : . tel-00005304

HAL Id: tel-00005304

<https://theses.hal.science/tel-00005304>

Submitted on 11 Mar 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

OBSERVATOIRE DE GRENOBLE
LABORATOIRE DE GEOPHYSIQUE INTERNE ET TECTONOPHYSIQUE

THESE

présentée par

Anne-Claire GAILLOT

Pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I

Spécialité : *Géochimie - Géophysique - Géomécanique*

***Caractérisation structurale de la birnessite :
Influence du protocole de synthèse***

Soutenue le 15 Janvier 2002

Membres du Jury:

F. Sayetat	Présidente du jury	Professeur, Université de Grenoble
C. Delmas	Rapporteur	Directeur de Recherche, Bordeaux
A. Plançon	Rapporteur	Professeur, Université d'Orléans
A. Baronnet	Examineur	Professeur, Université de Marseille
B. Lanson	Directeur de thèse	Chargé de Recherche, Grenoble

Résumé

Caractérisation structurale de la birnessite. Influence du protocole de synthèse

La birnessite est un oxyde de manganèse lamellaire dont les feuillets sont composés d'octaèdres MnO_6 . La présence dans ces feuillets de cations Mn hétérovalents ou de lacunes induit un déficit de charge compensé par la présence de cations hydratés dans l'espace interfoliaire. Les oxydes de manganèse jouent un rôle fondamental pour le devenir de nombreux polluants organiques ou métalliques dans l'environnement, mais la connaissance imparfaite de leur structure limite la modélisation de cet impact.

Le but de ce travail était de recenser et de classifier les différentes variétés de birnessites obtenues selon deux critères pertinents (symétrie du feuillet et mode d'empilement) et de déterminer la structure de plusieurs variétés essentielles par diffraction des rayons X et des électrons.

La birnessite hydrothermale est caractérisée par un feuillet lacunaire de symétrie hexagonale et un empilement rhomboédrique $3R$. Dans l'empilement des feuillets de la birnessite haute-température, les octaèdres des feuillets successifs présentent une orientation inverse induisant un polytype à deux feuillets. La symétrie de ces feuillets, liée à l'origine du déficit de charge, dépend de la température de synthèse. A 800°C , le feuillet lacunaire possède une symétrie hexagonale (polytype $2H$). A 1000°C , le déficit de charge est dû à la présence de Mn^{3+} dans le feuillet. L'allongement systématique de ces octaèdres selon l'axe a induit une symétrie orthogonale du feuillet (polytype $2O$). Diverses hétérogénéités chimiques et structurales ont également été décrites dans ces échantillons, ainsi que l'occurrence originale d'un nouveau type de désordre structural.

Nous avons enfin illustré le lien fondamental entre l'origine de la charge foliaire et la symétrie du feuillet, ainsi que l'influence des paramètres physico-chimiques lors de la synthèse (température, degré d'oxydation du manganèse, nature du cation) sur la structure du composé obtenu, et comparé leurs stabilités chimiques et thermiques.

Abstract

Structural characterization of birnessite. Influence of the way of synthesis.

Birnessite is a lamellar manganese oxide whose layers are built up of edge sharing MnO_6 octahedra. The presence of heterovalent Mn cations and/or of vacant sites in these layers leads to a charge deficit compensated for by the presence of hydrated cations in the interlayer space. Because of their high specific area and of their strong oxidative character, these ubiquitous manganese oxides play a fundamental role in the fate of organic and metallic pollutants in the environment, but our imperfect knowledge of their structure limits the understanding and the modeling of this impact.

This study aimed at classifying all different kinds of birnessite obtained using existing synthesis protocols according to two relevant criteria: layer symmetry and layer stacking mode, and at determining the structure of several essential varieties using X-ray and electron diffraction.

Layers of hydrothermal birnessite contain vacant sites and, as a result, possess an hexagonal symmetry. Their stacking mode is 3R. In high-temperature birnessites, adjacent layers have an opposite orientation, which results in a two-layer polytype. The symmetry of these layers, linked to the origin of the layer charge deficit, depends on the temperature of synthesis. At 800°C the presence of vacant sites results in an hexagonal symmetry ($2H$ polytype). At 1000°C, the layer charge deficit originates from the presence of Mn^{3+} cations in the layer lowering the layer symmetry ($2O$ polytype). A variety of chemical and structural heterogeneities was also described in these samples, along with the occurrence of a new type of structural disorder.

Finally we proved both the fundamental link between the origin of the layer charge and the layer symmetry, and the influence of physico-chemical parameters during synthesis (temperature, average manganese oxidation degree, nature of the interlayer cation) on the structure of the obtained compound. The chemical and thermal stabilities of these birnessites are also compared.

Remerciements

Après plus de trois années passées au LGIT, et près de huit ans et demi à Grenoble, voici venu le temps pour moi d'aller voir d'autres horizons, et de remercier vivement tous ceux qui ont partagé un bout de chemin avec moi.

Je souhaiterais tout d'abord exprimer ma gratitude envers Alain Manceau, directeur de l'équipe Géochimie de l'Environnement du LGIT, pour avoir soutenu ma candidature auprès de l'école doctorale me permettant ainsi de faire cette thèse. Je tiens également à le remercier pour avoir consacré du temps à l'analyse des spectres XANES et EXAFS, malgré ses autres préoccupations. Un grand merci pour les explications détaillées par mail interposé qui m'ont ouvert l'esprit concernant la technique de caractérisation particulière que constitue l'EXAFS.

Un immense merci à Bruno Lanson pour avoir eu l'audace de me confier un travail de recherche dans un domaine si éloigné de celui qui était le mien jusque là, et dans lequel je me suis plongé avec enthousiasme. Merci pour sa gentillesse et sa disponibilité constante même lorsqu'il était débordé. Merci pour sa confiance sans relâche, ses encouragements, et son optimisme à toute épreuve. Grâce à lui j'ai eu cette chance inouïe d'avoir pu côtoyer et travailler avec les plus grands scientifiques reconnus dans la discipline, et pour cela encore un immense merci.

Parmi eux, Victor Drits, grâce à qui ce travail de recherche a pris une tout autre dimension. Malgré ma jeunesse dans ce métier je sais apprécier la chance unique qui m'a été offerte de travailler avec lui. Il m'a appris tout ce que je sais et a su me communiquer son enthousiasme, sa rigueur et son acharnement. Merci pour sa patience sans limite, ses explications et aux nombreuses heures passées ensemble lors de ses différents séjours qui ont fait toute la richesse de travail. J'espère de tout cœur que nos routes se recroiseront bientôt.

Je tiens à remercier Françoise Sayetat pour avoir bien voulu présider le jury de cette thèse dans un domaine si éloigné de ses préoccupations et d'avoir accordé autant d'intérêt à ce travail, et Claude Delmas d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. J'espère que cela aura été l'occasion de rapprocher deux communautés scientifiques ayant des préoccupations communes.

Je remercie vivement Alain Plançon d'avoir accepté d'être également rapporteur de ce travail, et d'avoir eu le courage de lire en détail un manuscrit aussi épais dans un temps record. J'en

profite pour le remercier pour les nombreuses modifications apportées au gré de nos humeurs au programme de simulation de DRX.

Merci à Alain Baronnet d'avoir accepté de compléter ce jury de thèse. Merci pour sa bonne humeur et son accueil chaleureux au CRMC2. Merci surtout de m'avoir communiqué un peu de votre passion pour l'imagerie haute résolution. J'espère beaucoup de notre travail commun dans un avenir proche.

J'en profite pour remercier également Serge Nitsche pour sa formation efficace au TEM. Je continue mon tour d'horizon des microscopistes en remerciant Catherine Bougerol pour l'accès sans limite sur le microscope électronique en transmission du laboratoire de Cristallographie de Grenoble, et Sébastien Pairis pour sa disponibilité et sa gentillesse et pour ses nombreuses images MEB de la birnessite.

Que les membres du laboratoire HYDRASA de Poitiers, Céline,, trouvent ici mes remerciements sincères pour les analyses ATD-TG couplées.

Enfin, si ces trois années de recherche se sont déroulées dans de merveilleuses conditions c'est également grâce aux membres du laboratoire et plus particulièrement l'équipe géochimie.

Un grand merci à Martine, véritable âme du laboratoire, pour les analyses ICP et surtout sa gentillesse. Sache combien tu es indispensable au bon fonctionnement de cette petite communauté... Un grand coup de chapeau à Delphine pour m'avoir épaulée efficacement et toujours avec le sourire pour les titrations longues et pénibles du manganèse !

Mention spéciale à mes compagnons de fortune embarqués pendant trois années sur la même galère : Francis pour son humour et sa bonne humeur sans bornes, qui a su me supporter pendant tout ce temps, et pour son aide efficace dans les derniers moments ; Tanya pour son enthousiasme au quotidien et sa joie de vivre ; Alix si douce et si tranquille ; et Virginie qui a su également nous apporter son rayon de soleil pendant une partie de notre voyage. Merci pour ces trois années extrêmement agréables passées en votre compagnie, pour les petites bouffes, les nombreuses pauses gâteaux ou chocolat si réconfortantes, et bon vent à tous ! Merci également aux anciens, Michel, Uta, Marie-Pierre, Ahmad ; place à la relève, Eric, Tatiana, Ana, emmenée par Christophe, le groupe soudé que vous formez déjà fait que nous pouvons partir sans soucis... Je vous souhaite toute la passion et la réussite que vous méritez. Merci enfin à Gabriela qui m'a déchargée de tous les soucis d'organisation de mon périple argentin. Merci enfin à Géraldine, Laurent, Lorenzo, Nicolas, ...

Merci à tous les autres, les secrétaires, Sara, Aicha, ... Je n'oublie pas non plus les ITA de cristallographie, en particulier Olivier, pour leur accueil chaleureux lors de toutes mes visites.

Pour finir, une pensée particulière pour mes parents qui ont su me laisser aller mon chemin, même s'il n'est pas tracé d'avance. Merci pour votre soutien, et pour votre relecture si attentive...

CHAPITRE 1 : Les oxydes de manganèse et la birnessite

1.1. Les oxydes de manganèse – la birnessite	5
1.1.1. Les structures compactes	5
1.1.2. Les tectomanganates	6
1.1.3. Les phyllomanganates	8
1.2. Nomenclatures des oxydes de manganèse	9
1.2.1. Les oxydes de manganèse en général	9
1.2.2. Les phyllomanganates	10
1.2.2.1. <i>Lithiophorite et chalcophanite</i>	10
1.2.2.2. <i>L'asbolane : ce méconnu</i>	10
1.2.2.3. <i>La birnessite : un certain flou</i>	12
1.2.2.4. <i>Nomenclatures actuelles des matériaux lamellaires</i>	12
1.3. La birnessite : propriétés et applications	13
1.3.1. Propriétés spécifiques de la birnessite	13
1.3.2. 1 ^{ère} application : la géochimie de l'environnement	14
1.3.3. Nouveau domaine d'application : l'électrochimie	16
1.4. Bilan : nécessité d'une étude globale de la birnessite	18

CHAPITRE 2 : Matériel et méthodes de caractérisation

2.1. Synthèse des échantillons	19
2.1.1. Protocole classique : oxydation de Mn^{2+}	20
2.1.1.1. <i>Protocole de Giovanoli / Stähli</i>	20
2.1.1.2. <i>Les variantes</i>	21
2.1.1.3. <i>Modifications du protocole</i>	22
2.1.2. Synthèse à partir de la réduction du permanganate	24
2.1.2.1. <i>Synthèse par réduction de Mn(VII) par Mn^{2+} ou un solvant organique</i>	24
2.1.2.2. <i>Procédé sol-gel : réduction de Mn^{7+} par un sucre ou un acide organique</i>	24
2.1.2.3. <i>Synthèse en conditions hydrothermales douces</i>	25
2.1.2.4. <i>Synthèse très haute température</i>	25
2.1.2.5. <i>Autres protocoles disponibles dans la littérature</i>	27
2.1.3. Echanges cationiques à haut pH	27
2.1.4. Equilibres à bas-pH	27
2.2. Caractérisation chimique et thermique	28
2.2.1. Caractérisation chimique	29

2.2.1.1. Analyses chimiques par ICP-AES	29
2.2.1.2. Degré d'oxydation moyen du manganèse	29
2.2.2. Analyses thermiques : ATD-ATG	31
2.2.3. Formule structurale de la birnessite	32
2.3. Caractérisation morphologique et structurale	33
2.3.1. Microscopie électronique à balayage	33
2.3.2. Caractérisation structurale par diffraction X	34
2.3.3. Microscopie Electronique en Transmission	34
2.4. Bilan : ce qu'il faut retenir	34

CHAPITRE 3 : Diffraction des rayons X et des électrons **37**

3.1. Diffraction des rayons X	37
3.1.1. Description d'un cristal	37
3.1.1.1. Espace direct et espace réciproque	37
3.1.1.2. Les indices de Miller – plans réticulaires	38
3.1.1.3. Réseaux cristallins et les réseaux de Bravais	38
3.1.2. Application aux minéraux lamellaires	39
3.1.2.1. Projections 2D de la structure : convention pour les schémas	39
3.1.2.2. Choix des axes cristallographiques	41
3.1.2.3. Empilement compact	41
3.1.3. Structure cristallographique globale des oxydes de manganèse	43
3.1.3.1. Les oxydes de manganèse lamellaires : extinctions systématiques	43
3.1.3.2. Distances inter-réticulaires – indexation	44
3.2. Indexation des diffractogrammes X et élaboration des modèles structuraux	45
3.2.1. Principe de la diffraction X	45
3.2.2. Indexation des diffractogrammes – paramètres de maille	46
3.2.3. Elaboration du modèle structural – intensité de diffraction	47
3.2.3.1. Intensité de diffraction – facteur de structure	47
3.2.3.2. La position des cations formant le feuillet – effet Jahn-Teller	48
3.2.3.3. La position des cations interfoliaires	49
3.3. Notion de désordre structural	49
3.3.1. différents types de désordre structural	49
3.3.1.1. Interstratification de feuillets épaisseur différente (effet sur les 00ℓ)	50
3.3.1.2. Interstratification régulière ou irrégulière de feuillets similaires (effet sur les $hk\ell$)	50
3.3.1.3. Interstratification régulière de feuillets incommensurables	51
3.3.1.4. Fautes d'empilement aléatoires (rotations, et translations)	52
3.3.2. Description d'un interstratifié et effets de diffraction associés	53

3.3.2.1. Probabilités de succession - portée des interactions	53
3.3.2.2. Les effets de diffraction associés au désordre structural	53
3.3.3. Nouveau type d'interstratification irrégulière : feuillets incommensurables	54
3.4. Simulation des DRX – Affinement des paramètres structuraux	55
3.4.1. Affinement Rietveld	56
3.4.1.1. Les paramètres instrumentaux	56
3.4.1.2. Méthode d'affinement du modèle structural	57
3.4.1.3. Calcul des facteurs R_{bragg} et R_{wp}	57
3.4.2. Calcul des diffractogrammes par essai-erreur : cas des minéraux contenant des fautes d'empilement	58
3.4.2.1. Les paramètres du modèle structural	58
3.4.2.2. L'« affinement » par essai-erreur : méthode	60
3.4.2.3. Domaines de diffusion cohérente : forme et dimensions	61
3.4.2.4. Désordre structural aléatoire ou défini	64
3.4.3. Affinement des sites structuraux et de leurs taux d'occupation	66
3.5. Diffraction des électrons	66
3.5.1. Particularités de la diffraction des électrons	66
3.5.1.1. Interaction électron-matière	66
3.5.1.2. Dégâts d'irradiation	67
3.5.1.3. Relâchement des conditions de diffraction	67
3.5.2. Détermination de la maille de la surstructure (SAED)	68
3.5.3. Détermination de la distribution des cations :	68
3.5.3.1. Méthode intuitive	68
3.5.3.2. Facteurs de structures et de diffusion	69
3.5.3.3. fonctions de Patterson et potentiel électrostatique	71
3.5.4. Visualisation à l'aide du logiciel CaRIne Crystallography	72
3.6. Méthodes de diffraction : ce qu'il faut retenir	72
<u>CHAPITRE 4 : Birnessite: variations sur un thème...</u>	<u>75</u>
4.1. Birnessite : état des lieux	75
4.1.1. Présentation des différentes variétés de birnessite recensées	75
4.1.2. Quels critères adopter pour une classification univoque ?	77
4.2. Etude bibliographique : présentation de quatre familles de birnessite	77
4.2.1. Variété "monoclinique" ou "triclinique" à 1 feuillet (1M ou 1T) : haut pH	77
4.2.2. Variété "hexagonale" à 1 feuillet (1H) : bas pH	79
4.2.3. Variété "rhomboédrique" à 3 feuillets (3R)	80
4.2.4. Variété "hexagonale" ou "orthogonale" à deux feuillets (2H ou 2O)	81
4.3. Comparaison et classement des diverses variétés de birnessite	82

4.3.1. Quels critères adopter pour une classification rapide et univoque ?	82
4.3.2. Classement des différentes variétés de birnessite en quatre familles	83
4.3.2.1. Nomenclature adoptée pour les phyllomanganates	83
4.4. Programme d'étude : choix des variétés de birnessite	85
4.4.1. Etudes structurales existantes	85
4.4.2. Les protocoles de synthèse écartés du programme d'étude	85
4.4.3. Choix d'étude	87
4.5. Bilan partiel : choix d'étude et organisation des étapes suivantes	87

CHAPITRE 5 : La busérite et la birnessite sodiques **91**

5.1. Quelques mots sur la busérite sodique	91
5.1.1. La busérite sodique : état des lieux	91
5.1.1.1. Importance d'une étude structurale de la busérite	91
5.1.1.2. Structure de la busérite : maille et structure de l'interfeuille	92
5.1.2. Acquisition des données de diffraction X en humidité contrôlée	93
5.1.3. Détermination de la maille cristalline : Echec de l'indexation dans une maille 1M	94
5.1.4. Similitudes avec la birnessite calcique : application de la même démarche	96
5.1.4.1. Indexation de la busérite en termes de deux polytypes 1M	97
5.1.4.2. Introduction d'un déplacement des feuillets selon l'axe <i>b</i>	97
5.1.4.3. Analogie avec CaBi : empilement OSOS	99
5.1.4.4. Désaccord résiduel des positions des réflexions 11- ℓ : deux solutions	99
5.1.5. Bilan provisoire : empilement caractérisé par une translation selon <i>b</i>	100
5.2. La birnessite sodique : Mise en évidence d'une transformation Monoclinique	
® Triclinique	101
5.2.1. Structure triclinique de la birnessite sodique	101
5.2.2. Birnessite sodique monoclinique : un état transitoire	102
5.2.3. Description qualitative de la transformation $M \rightarrow T$	103
5.2.3.1. Cinétique à l'état de solide	104
5.2.3.2. Cinétique de transformation à l'état solide	106
5.2.3.3. Cinétique de transformation en solution	107
5.3. Bilan : ce qu'il faut retenir	108

CHAPITRE 6 : Etude de la birnessite monoclinique saturée au baryum **109**

6.1. La birnessite « monoclinique » : influence du cation compensateur	109
6.1.1. Variations de la sous-structure en fonction de la nature du cation interfoliaire	110
6.1.2. Origine des surstructures de la birnessite « monoclinique »	112

6.1.2.1. Surstructure $A = 3a$ commune aux birnessites « monocliniques »	113
6.1.2.2. Variation de la surstructure selon la nature du cation interfoliaire	113
6.1.3. Choix d'étude de la birnessite « monoclinique » saturée au baryum	113
6.1.3.1. Pourquoi étudier la birnessite saturée au baryum ?	113
6.1.3.2. Les échantillons, et leur caractérisation chimique et morphologique	114
6.2. Diffraction des rayons X : étude de la sous-structure	115
6.2.1. Indexation de la sous-structure de BaBi	116
6.2.2. Simulation XRD : détermination de la position moyenne du baryum	118
6.2.2.1. Modèle structural	118
6.2.2.2. Simulation des diffractogrammes de BaBi-1, BaBi-2 et BaBi-2-vide	120
6.2.2.3. Commentaire sur la distribution des cations interfoliaires de BaBi-2-vide	122
6.3. Détermination de la maille de la surstructure (SAED)	123
6.3.1. Les différents clichés SAED	123
6.3.2. Détermination de la maille de la surstructure	123
6.3.2.1. Indexation des tâches de la surstructure – détermination de la maille réciproque	123
6.3.2.2. Détermination des paramètres de maille de la surstructure dans l'espace direct	125
6.3.3. Diffractogrammes des rayons X : indexation de la surstructure	125
6.4. Détermination des positions des cations Ba^{2+} dans l'interfoliaire : apport de la SAED	126
6.4.1. Intensités des tâches – ébauche de la distribution des cations Ba^{2+}	126
6.4.2. Fonction de Patterson, et potentiel électrostatique	127
6.4.2.1. Reconstruction du réseau réciproque correspondant à la distribution de Ba^{2+}	129
6.5. Ce qu'il faut retenir	130

CHAPITRE 7 : La famille des birnessites hydrothermales **133**

7.1. Les échantillons de birnessite hydrothermale	133
7.1.1. Synthèses des échantillons de birnessite	133
7.1.1.1. Synthèses hydrothermales sodiques et potassiques	133
7.1.1.2. Echanges cationiques : famille des alcalins et des alcalino-terreux	134
7.1.1.3. Expériences complémentaires pour l'étude de la stabilité	135
7.1.2. Morphologie des cristaux de birnessite hydrothermale	135
7.1.3. Caractérisations chimiques et thermiques	136
7.1.3.1. Rapports cation A / Mn total (ICP) et spéciation du manganèse. Quantité de charges foliaires et interfoliaires	136
7.1.3.2. Analyses par ATD/TG	138
7.1.3.3. Formules chimiques et structurales	139
7.2. Indexation des diffractogrammes de rayons X	140
7.2.1. Comparaison des diffractogrammes X des différents échantillons ABi	140

7.2.1.1. Distances interfoliaires : variations selon la nature du cation A	140
7.2.1.2. Nature de l'empilement des feuillets des échantillons ABi	141
7.2.2. Indexation des diffractogrammes X de ABi, à 25°C	141
7.2.2.1. Empilement 3R – Détermination de la direction de déplacement des feuillets	143
7.2.2.2. Empilement 1H	145
7.2.3. Indexation des diffractogrammes enregistrés en température	146
7.3. Simulations des diffractogrammes X des birnessites 3R	148
7.3.1. Modèle structural 3R : définition des sites interfoliaires	148
7.3.2. Gros cations monovalents, faiblement hydratés : Cs ⁺ et K ⁺	150
7.3.2.1. Choix du programme de simulation et affinement des profils de raies	150
7.3.2.2. Affinement des sites structuraux et de leurs taux d'occupation	150
7.3.2.3. Modèle structural final	153
7.3.2.4. Simulation des diffractogrammes X de KBi enregistrés entre 100°C et 350°C	154
7.3.3. Cations divalents moyennement hydratés : Ba ²⁺ et Sr ²⁺	155
7.3.4. Petit cation monovalent, fortement hydraté : cas de la birnessite sodique	157
7.3.4.1. Modèle structural de la phase principale 3R	157
7.3.4.2. Simulation en terme d'un polytype 3R : les désaccords	157
7.3.4.3. Simulation en termes d'une somme de deux phases 3R et 1H défectueuse	158
7.4. Simulation des diffractogrammes X des birnessites 1H	160
7.4.1. La birnessite calcique hydrothermale : cas particulier	160
7.4.1.1. Modèle structural 1H : définition des sites interfoliaires	160
7.4.1.2. Simulation du diffractogramme X de CaBi : modèle structural optimal	161
7.4.2. Birnessite magnésienne : transition 3R → 1H	163
7.4.2.1. Définition de la composition chimique des feuillets 3R et 1H	163
7.4.2.2. Modèle structural après le 1 ^{er} cycle d'échange (MgBi-1)	163
7.4.2.3. Modèle structural après le 2 nd cycle d'échange (MgBi-2)	165
7.5. Ce qu'il faut retenir : influence majeure de l'énergie d'hydratation du cation interfoliaire	166

CHAPITRE 8 : La birnessite potassique haute-température **169**

8.1. Etudes structurales de Kim et al.	169
8.1.1. Etude structurale proposée par Kim (1999)	170
8.1.2. Etude structurale proposée par Kim (2000)	170
8.2. Présentation des échantillons de birnessite KBi	171
8.2.1. Synthèse des échantillons KBi-800 et KBi-1000	171
8.2.2. Caractérisation chimique et formule structurale préliminaire	172
8.2.3. Morphologie particulière	172

8.3. Indexation des diffractogrammes X	174
8.3.1. Indexation du diffractogramme X de KBi-800	174
8.3.2. Indexation du diffractogramme X de KBi-1000	176
8.3.3. Indexation de la surstructure de KBi-1000	176
8.3.4. Indexation du diffractogramme X de KBi-1000-350	176
8.3.5. Indexation du diffractogramme X de KBi-1000-vide	177
8.4. Synthèse à 800°C : étude structurale	179
8.4.1. Choix du programme de simulation	179
8.4.2. Modèle structural initial pour KBi-800	180
8.4.3. Résultats de la simulation : modèle structural final	181
8.4.3.1. <i>Présence de cations Mn^{3+} interfoliaires</i>	181
8.4.3.2. <i>Position des cations compensateurs K^+, et des molécules d'eau</i>	183
8.4.3.3. <i>Sensibilité aux paramètres structuraux</i>	184
8.4.4. Phase additionnelle KBi-800-d désordonnée	186
8.5. Synthèse à 1000°C : affinement Rietveld de la sous -structure	187
8.5.1. Choix de la technique de simulation : affinement Rietveld	187
8.5.2. Simulation XRD de KBi-1000 : modèle structural initial	188
8.5.3. Simulation XRD de KBi-1000 : modèle structural affiné	188
8.5.3.1. <i>Position des atomes du feuillet</i>	189
8.5.3.2. <i>Position des cations interfoliaires</i>	190
8.5.4. Simulation du diffractogramme enregistré à 350°C	191
8.5.4.1. <i>Organisation des cations Mn hétérovalents dans le feuillet</i>	192
8.6. Synthèse à 1000°C : étude de la surstructure par diffraction des rayons X et des électrons	193
8.6.1. XRD : modèle structural initial pour la surstructure	194
8.6.2. Simulation du diffractogramme X dans la maille de surstructure $3a, b, 2c'$	194
8.6.3. Identification des surstructures observées par SAED	197
8.6.3.1. <i>Cliché de diffraction des électrons sur un bord fin d'un cristal</i>	197
8.6.3.2. <i>SAED sur un bord plus épais du cristal : maillage</i>	198
8.6.4. SAED – Distribution des cations K^+ dans le plan ab	198
8.6.4.1. <i>Méthodes empiriques</i>	199
8.6.4.2. <i>Vérification et « affinement » des positions interfoliaires (CaRIne)</i>	199
8.7. Discussion : structure de l'espace interfoliaire de KBi	201
8.7.1. Structure de l'espace interfoliaire de KBi	201
8.7.2. Atomes d'oxygène sous-saturés	202
8.7.3. Localisation des charges compensatrices	202
8.7.3.1. <i>Cas du feuillet lacunaire de KBi-800</i>	202
8.7.3.2. <i>Cas du feuillet de KBi-1000 contenant des cations Mn hétérovalents</i>	204

8.8. Origine de la surstructure	204
8.8.1. Origine de la périodicité $A = 3a$ de KBi-1000	204
8.8.2. Description de la surstructure $A = 3a, B = b$ (XRD) : modèle à quatre feuillets	207
8.8.3. Surstructure de KBi-1000 (SAED : $A = 3a, B = 3b$)	210
8.9. Bilan : Ce qu'il faut retenir...	214

CHAPITRE 9 : Birnessite haute-température : étude des hétérogénéités structurales **217**

9.1. Les échantillons : influence des conditions de synthèse	217
9.1.1. Variations selon la température de synthèse	217
9.1.2. Forme du creuset et quantité de matière	218
9.1.3. Caractérisation chimique des échantillons étudiés	219
9.2. Etude des hétérogénéités structurales à 1000°C	220
9.2.1. Indexation – identification des différentes phases	220
9.2.2. Simulation du diffractogramme X de KBi-1000	222
9.2.2.1. Choix du programme de simulation	222
9.2.2.2. Modèle structural en terme d'un polytype 2O	222
9.2.2.3. Hétérogénéités structurales	224
9.2.3. Variations du degré d'hétérogénéités	227
9.3. Etude des hétérogénéités structurales à 800°C	227
9.3.1. Indexation – identification des différentes phases	227
9.3.2. Simulation XRD : mélange physique de phases KBi pures	229
9.3.2.1. Modèle structural pour les phases 2O et 2H	229
9.3.2.2. Modèle structural pour les phases 3R	232
9.3.2.3. Mélange physique de phases pures	233
9.3.3. Interstratification des différentes phases	234
9.3.3.1. définition des fragments interstratifiés 2O/2H	234
9.3.3.2. définition des fragments interstratifiés 2H/3R	235
9.3.3.3. Diffraction par un mélange de phases interstratifiées	236
9.3.3.4. Justification/importance de chaque phase interstratifiée	239
9.4. Etude des hétérogénéités structurales : synthèse à 700°C	241
9.4.1. Indexation – identification des différentes phases	241
9.4.2. Simulation de KBi-700 : mélange de phases pures	242
9.4.3. Simulation du diffractogramme de KBi-700 en termes de phases interstratifiées	244
9.5. Discussion : Température de formation, et principales caractéristiques structurales des birnessites KBi	246
9.5.1. Rôle décisif de la température de formation sur la structure	246
9.5.2. Hétérogénéités structurales	249

9.5.3. Hétérogénéités chimiques	252
9.5.4. Origine du déficit de charge foliaire et symétrie du feuillet	252

9.6. Commentaire sur les hétérogénéités structurales des birnessites KBi synthétisées à différentes températures	254
9.6.1. Influence des conditions de synthèse	254
9.6.2. Analyse des largeurs de raies – critères d’hétérogénéités	254
9.6.3. Origine de l’hétérogénéité structurale de la birnessite KBi-1000	257
9.6.4. Origine de l’hétérogénéité structurale de la birnessite KBi-800-het	260
9.7. Conclusion : ce qu’il faut retenir...	261

CHAPITRE 10 : Influence du protocole de synthèse : relations entre paramètres physico-chimiques et structure

10.1. Comparaison entre les différentes variétés de birnessite : données EXAFS	263
10.1.1. Comparaison des spectres EXAFS : généralités	264
10.1.2. Comparaison des birnessites NaBi-T-pH9 et HBi-pH4	265
10.1.3. Comparaison des birnessites KBi-1000-hom et NaBi-T-pH9	266
10.1.4. Comparaison des birnessites KBi-800-hom et HBi-pH4	267
10.1.5. Comparaison des birnessites KBi-hydroth et HBi-pH4	268
10.1.6. Comparaison des birnessites Kim-1000-het et Kim-1000-hom	269
10.2. Lien étroit entre localisation de Mn^{3+} et distorsion du feuillet	269
10.3. Relations entre paramètres physico-chimiques et structure	272
10.3.1. Influence du degré d’oxydation initial à 25°C	272
10.3.2. Influence de la température de synthèse	272
10.3.3. Influence de la forme du creuset pour les réactions à l’état solide	273
10.3.4. Influence du cation	273
10.4. Stabilité chimique et thermique	275
10.4.1. Evolution des différentes structure de la birnessite avec le pH	275
10.4.2. Stabilité thermique comparée des différentes variétés de birnessite	276

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

Annexe A. Degré d'oxydation moyen du manganèse : protocoles de titration	293
Annexe B. Caractérisation thermique des échantillons de birnessite (ATD-TG)	303
Annexe C. Techniques de caractérisation morphologiques et structurales	311
Annexe D. Tables d'indexation des diffractogrammes des rayons X	321
Annexe E. Traitements chimiques (pH) et thermiques : diffractogrammes X	347
Annexe F. Fonction de Paterson et potentiel électrostatique : macro EXCEL	355

Liste des Figures

CHAPITRE 1 : Les oxydes de manganèse et la birnessite

Figure 1.1: Représentations idéalisées des structures tunnel. (a) les tectomanganates [n,m], (b) structure spinelle d'après Doeff et al. (2001) _____	6
Figure 1.2 : Les phyllomanganates : schémas idéalisés de (a) feuillets simples, et de (b) structures lamellaires « sandwich » _____	8
Figure 1.3 : Diffractogrammes (a) des rayons X et (b) des électrons (SAED), caractéristiques de l'asbolane. Exemples de l'asbolane magnésien (XRD) et Co (SAED) _____	11
Figure 1.4 : Cartographies de micro-fluorescence X sous rayonnement synchrotron d'un nodule Mn-Fe de sol : évidence d'une très forte association Zn/Mn (Manceau et al., 2000) _____	14
Figure 1.5 : Cartes de fluorescence X d'un nodule de manganèse illustrant la forte affinité du zinc et du plomb pour le manganèse, et non le fer. (Manceau, non publié) _____	15
Figure 1.6 : Schéma d'une pile au lithium. Réactions aux électrodes lors des cycles de charge/décharge _____	17

CHAPITRE 2 : Matériel et méthodes de caractérisation

Figure 2.1 : Etapes de la synthèse de la birnessite obtenue par oxydation de Mn(II) en milieu basique _____	21
Figure 2.2 : (a) Montage expérimental lors de la synthèse et (b) évolution de la concentration en sel Cl ⁻ au cours des cycles de lavage de la busérite _____	21
Figure 2.3 : Modifications du protocoles de synthèse de la birnessite obtenue par oxydation de Mn(II) _____	23
Figure 2.4 : Comparaison des diffractogrammes X des birnessites obtenues avec ou sans vieillissement de la busérite. Mise en évidence de l'amélioration de la qualité cristalline de la birnessite sodique triclinique vieillie : diminution du rapport signal/bruit et résolution du doublet triclinique _____	23
Figure 2.5 : Etapes de la synthèse de la birnessite selon le procédé sol-gel _____	25
Figure 2.6 : Synthèse de la birnessite haute-température. (a) Rampes de chauffe et (b) forme des creusets de porcelaine utilisés _____	26
Figure 2.7 : schéma du montage pour l'équilibre à bas pH de la busérite _____	28
Figure 2.8 : Exemple de courbe ATD-TG pour la birnessite _____	31

CHAPITRE 3 : Diffraction des rayons X et des électrons

Figure 3.1 : Représentations schématiques de la structure de la birnessite. (a) vue 3D de la couche octaédrique, (a) projection 2D selon l'axe b, (b) projection sur le plan ab et (d) représentation de l'espace interfoliaire en projection sur le plan ab _____	40
Figure 3.2 : Octaèdre MnO ₆ et empilements de sphères compacts ABC _____	42

Figure 3.3 : Principales séquences d'empilement pour les phyllomanganates	43
Figure 3.4 : Réseaux directs et réciproques : indices de Miller hk dans les systèmes d'axes hexagonaux et orthogonaux. Les indices en italiques correspondent à la description dans une base hexagonale	44
Figure 3.5: (a) La loi de Bragg (b) Diffractogramme des rayons X sur poudre	46
Figure 3.6 : Définitions des familles de plans (hkl), correspondant aux réflexions de diffraction de mêmes indices hkl	46
Figure 3.7 : Premier principe de Méring illustrant l'élargissement des réflexions lors de l'interstratification de feuillets incommensurables	55
Figure 3.8 : effet de la dimension du domaine de diffusion cohérence CSD dans le plan ab sur le profil des raies de diffraction : en pointillés pour un disque de diamètre 150 Å, et en traits pleins pour un disque de diamètre 300 Å	62
Figure 3.9: Influence de la forme du domaine de diffusion cohérente dans le plan ab sur le profil de raie : en pointillés CSD de diamètre 300 Å, et en trait plein CSD de dimensions 300 Å selon l'axe a et 100 Å selon l'axe b	62
Figure 3.10: Influence sur le profil de raie de la définition de la distribution de feuillets du domaine de diffusion cohérente dans la direction perpendiculaire aux feuillets plan ab : en pointillés une distribution de feuillets type « Ergun » ($N_{moy} = 15$, $N_{max} = 50$), et en trait plein une distribution de type « Lognormale ».	64
Figure 3.11 : Effets de diffraction associés à la présence de fautes d'empilement aléatoires WR sur le profil des réflexions : en trait continu $W_R = 0$, et en pointillés $W_R = 0.1$	64
Figure 3.12 : effet de la présence de translations aléatoires dans la direction a sur le profil des réflexions : en pointillés $S_x = 0$, et en traits pleins, $S_x = 0.03$	65
Figure 3.13 : Comparaison des facteurs de diffusion atomique pour un rayonnement X ou électronique. Exemple du cation Ba^{2+}	70

CHAPITRE 4 : Birnessite: variations sur un thème...

Figure 4.1 : Un exemple des différents diffractogrammes de rayons X caractéristiques de quatre variétés de birnessites synthétiques	76
Figure 4.2 : Structure de la birnessite monoclinique haut pH	78
Figure 4.3 : Schéma de l'empilement 1M, exemple d'un déplacement $T_x = 0.25 a$. (a) projection selon l'axe b , et (b) espace interfoliaire en projection sur le plan ab	78
Figure 4.4 : Schéma (a) de l'empilement 1H des feuillets en projection selon l'axe b et (b) de la zone interfoliaire de la birnessite en projection sur le plan ab	79
Figure 4.5 : Structure de la birnessite bas pH. Le cation interfoliaire Me^{2+} désigne des métaux lourds comme le Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , en coordination octaédrique ou tétraédrique	80
Figure 4.6 : Schéma de la birnessite hydrothermale. (a) empilement 3R des feuillets en projection selon l'axe b , (b) espace interfoliaire en projection sur le plan ab	80
Figure 4.7 : Structure de la birnessite orthogonale à deux feuillets	81
Figure 4.8 : Schéma de la birnessite haute-température (a) empilement 2H ou 2O des feuillets en projection selon l'axe b , (b) espace interfoliaire en projection sur le plan ab	82

Figure 4.9 : Diffractogrammes de rayons X des variétés de birnessite sol-gel : variété potassique 1M (trait continu) et variété sodique 3R (pointillés)	86
---	----

CHAPITRE 5 : La busérite et la birnessite sodiques

Figure 5.1 : Diffractogrammes X de la busérite : disparition de l'anneau de diffusion au cours des trois premiers enregistrements de 2h30 chacun. Les étoiles (*) indiquent les réflexions basales qui peuvent être attribuées à la birnessite.	94
Figure 5.2 : partie petits angles du diffractogramme des rayons X de la busérite. Les réflexions à 6.9 Å et 3.8 Å ne peuvent être attribuées à la birnessite sodique.	95
Figure 5.3 : Indexation et comparaison du diffractogramme expérimental avec celui calculé pour le polytype 1M avec $a = 5.224 \text{ Å}$, $b = 2.854 \text{ Å}$, $c = 10.265 \text{ Å}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 98.6^\circ$ et $T_x = c \cdot \cos \gamma / a = -0.294$	96
Figure 5.4 : Comparaison des diffractogrammes de la busérite sodique (en haut) et de la birnessite calcique (en bas – Drits et al., 1998, figure 12).	96
Figure 5.5 : calcul du diffractogramme de la busérite pour un empilement 1M type I. (a) réflexions 20ℓ et -20ℓ et (b) réflexions 11ℓ, 1-1ℓ, -11ℓ, et -1-1ℓ.	97
Figure 5.6 : Calcul des diffractogrammes X de la busérite sodique pour des empilements 1T pour lesquels différentes translations selon l'axe b ont été considérées : (a) $T_y = 0.25 b$, (b) $T_y = 0.33 b$, (c) $T_y = 0.29 b$	98
Figure 5.7 : Diffractogrammes X de la busérite sodique calculés en considérant un paramètre $b = 2.856 \text{ Å}$ (a) polytype 1T caractérisé par $T_y = 0.29 b$ et (b) séquence d'empilement OSOS par analogie avec CaBi	100
Figure 5.8 : Diffractogrammes comparés de la birnessite triclinique 1T avec les doublets $11 \pm \ell$ et $1-1 \pm \ell$ non résolus (croix) et résolus (trait continu)	102
Figure 5.9 : Zoom sur les raies des XRD de NaBi-M (trait continu) et NaBi-T (pointillés). Variations de la largeur des raies $1 \pm 1 \ell$ et $1 \pm 1 - \ell$ et apparition du doublet triclinique	103
Figure 5.10 : Comparaison de la birnessite monoclinique (phase initiale 1M : trait plein) et triclinique (phase finale 1T : pointillés).	103
Figure 5.11 : Cinétiques d'évolution : (a) diminution de la réflexion 002M située à 25.3° au profit de la réflexion 002T située à 24.9° , (b) cinétique d'évolution des hauteurs des maxima 002M et 002T, ainsi que de l'épaulement initial situé au-delà de 25.6°	105
Figure 5.12 : Cinétiques d'évolution : (a) évolution de la réflexion 002, avec un épaulement initial très marqué (b) cinétique d'évolution des hauteurs des maxima 002M et 002T, ainsi que de l'épaulement initial très marqué situé vers 25.6°	105
Figure 5.13 : Comparaison des cinétiques de transformation de quatre échantillons : (a) évolution de la hauteur pic 002M (normalisation du maximum à 100) et (b) augmentation de la hauteur du pic 002T. Remarque : la cinétique du troisième échantillon (triangles) n'a pas été suivie jusqu'à son terme.	106
Figure 5.14 : Comparaison du profil de la réflexion 002 des échantillons A (cinétique à l'état solide à température ambiante) et B (cinétique en solution, au frigo), juste après le séchage de l'échantillon B	107

CHAPITRE 6 : Etude de la birnessite monoclinique saturée au baryum

Figure 6.1 : Diffractogrammes X dans la région angulaire 35-70° des birnessites monocliniques saturées avec divers cations alcalins ou alcalino-terreux	111
Figure 6.2 : Evolution du déplacement interfeuillet en fonction de la nature du cation compensateur	112
Figure 6.3 : Images MEB en électrons secondaires des cristaux de birnessite saturée au baryum	115
Figure 6.4 : Diffractogrammes X des échantillons (a) BaBi-1, (b) BaBi-2 et (c) BaBi-2 sous vide. Indexation des réflexions de la sous-structure	116
Figure 6.5 : Schémas de l'empilement. Positions possibles pour les cations Ba^{2+} , en projection sur le plan ab des feuillets. Dans un souci de clarté, les sites occupés par les molécules d'eau interfoliaires n'ont pas été indiqués	119
Figure 6.6 : Evolution de la distribution d'intensité des diffractogrammes calculés (trait continu) pour les modèles structuraux considérant pour le cation Ba^{2+} (a) les sites 1, (b) les sites 2e et 3 et (c) les sites 1, 2 et 3. Comparaison avec le diffractogramme expérimental (croix)	120
Figure 6.7 : Simulation des diffractogrammes des échantillons BaBi-1, BaBi-2 et BaBi-2-vide	121
Figure 6.8 : Les clichés de diffraction les plus fréquemment observés : (a) motif en chevrons et (b) lignes de diffusion diffuses parallèles à l'axe a^*	123
Figure 6.9 : cliché SAED et indexation des réflexions hk les plus intenses	124
Figure 6.10 : Image d'un cristal maclé de birnessite Ba vu au microscope électronique à transmission	124
Figure 6.11 : plans hk donnant une forte contribution à la diffraction. Les cercles noirs représentent les sites probables pour Ba^{2+} . Les cercles blancs correspondent aux sites rejetés après calcul des facteurs de structures $F(hk0)$	126
Figure 6.12 : Distribution des cations Ba^{2+} par rapport aux atomes de manganèse du feuillet	127
Figure 6.13 : Fonction de Patterson 2D donnant les distances entre deux cations Ba^{2+} dans la maille de surstructure AB. Remarque : afin de faciliter la représentation l'angle θ entre les directions u et v, normalement égal à 100.4°, n'a pas été respecté	128
Figure 6.14 : Potentiel électrostatique illustrant la répartition de la densité de charge dans la maille AB. Remarque : afin de faciliter la représentation l'angle θ entre les directions x et y, normalement égal à 100.4°, n'a pas été respecté	128
Figure 6.15 : Calcul du cliché de diffraction des électrons (calcul du réseau réciproque avec CaRIne) (a) pour un membre de macle (b) superposition des deux réseaux correspondant à chaque membre de la macle	129

CHAPITRE 7 : La famille des birnessites hydrothermales

Figure 7.1: Comparaison des diffractogrammes des variétés (a) potassiques KBi (trait noir), (b) sodiques NaBi-direct (pointillés) synthétisées directement à partir du permanganate de sodium et potassium, respectivement, et (c) de la birnessite sodique NaBi-éch obtenue après échange cationique à partir de KBi (trait gris)	134
Figure 7.2 : Images MEB en électrons secondaires des cristaux de birnessite hydrothermale : plaquettes 1 μm x 20 nm, agrégées en amas en forme de roses des sables	136

Figure 7.3 : Variation de la teneur en eau en fonction du rayon ionique du cation (triangles). Comparaison avec l'évolution de la distance interfoliaire $d(001)$ (disques noirs)	139
Figure 7.4 : Variation de la distance interfoliaire $d(001)$ en fonction du rayon ionique du cation compensateur. Les disques noirs correspondent aux positions angulaires des réflexions $d(001)$ tandis que les cercles blancs indiquent les distances interfoliaires T_z calculées par indexation des diffractogrammes X	141
Figure 7.5 : Comparaison de la partie grands angles des diffractogrammes X des échantillons de birnessite hydrothermales saturés avec divers cations alcalins ou alcalino-terreux.	142
Figure 7.6 : Indexation du diffractogramme X dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ (exemple de KBi)	143
Figure 7.7 : Comparaison des polytypes 3R définis par des déplacements $T_x = +a/3$ (pointillés) ou $T_x = -a/3$ (trait plein)	144
Figure 7.8 : Indexation du diffractogramme X de CaBi : empilement orthogonal à un feuillet	145
Figure 7.9 : Comparaison des diffractogrammes X de (a) KBi de structure 3R (trait noir), (b-c) MgBi-1 (pointillés) et MgBi-2 (trait gris) obtenus après un et deux cycles d'échange cationique, respectivement, et (d) CaBi de structure 1H (trait noir).	146
Figure 7.10: (a) Evolution de la distance interfoliaire $c/3$ (triangle) et du paramètre de maille b (disques) avec la température, et (b) courbes ATD-TG couplées	147
Figure 7.11 : Evolution des diffractogrammes X avec la température entre 25°C et 350°C (in situ)	147
Figure 7.12 : Projection 2D de la structure du polytype 3R illustrant (a) l'empilement des feuillets (projection selon l'axe b) et (b) l'interfeuillet (projection selon l'axe c)	149
Figure 7.13 : Faible sensibilité des réflexions $20\ell/11\ell$ par rapport à la position du cation interfoliaire, localisé (a) au centre des cavités prismatiques (sites 1 et 2), ou (b) au centre des faces de ces prismes (sites 3). Exemple de KBi. Les flèches indiquent les désaccords d'intensité observés entre les diffractogrammes calculés (trait plein) et expérimentaux (croix)	151
Figure 7.14 : Forte sensibilité de l'intensité relative des réflexions $310/020$ et $313/023$ à la position du cation interfoliaire localisé avec la même probabilité dans les sites 4 et 5. Exemple de KBi. Les diffractogrammes en trait pleins montrent les 3 modèles considérés (sites 1, sites 3, et sites 4-5 optimum) Ceux en pointillés montrent la sensibilité de l'intensité de la réflexion $310/023$ à la position du cation interfoliaire entre $x = -0.200$ a et $x = -0.240$ a. La position optimale a été estimée à -0.220 a	152
Figure 7.15 : Simulation des diffractogrammes X de (a) CsBi et (b) KBi enregistré à 25°C	154
Figure 7.16 : Simulation des diffractogrammes X de la birnessite potassique enregistrés in situ à 100°C, 150°C, 250°C et 350°C, à l'aide du même modèle structural	155
Figure 7.17 : Simulation diffractogrammes X des birnessites BaBi et SrBi	156
Figure 7.18 : Simulation des diffractogrammes X (a,b,c) de NaBi-direct obtenu par synthèse direct à partir du permanganate de sodium et (d) de NaBi-éch obtenu après échange cationique à partir de KBi	159
Figure 7.19 : Projection 2D de la structure de type 1H illustrant (a) l'empilement des feuillets (projection selon l'axe b) et (b) l'interfeuillet (projection selon l'axe c)	160
Figure 7.20 : Projection 2D de la structure de type 1H illustrant la coordination du calcium localisé dans le site 1. (a) empilement des feuillets en projection selon) et (b) interfeuillet en projection selon c	161
Figure 7.21 : Simulation du diffractogramme X de la birnessite calcique CaBi	162

Figure 7.22 : Simulation des diffractogrammes des échantillons de birnessite magnésienne obtenus (a) après un cycle d'échange de 3*24h (MgBi-1) et (b) après deux cycles de 3*24h (MgBi-2)	164
Figure 7.23 : Simulation des diffractogrammes des échantillons de birnessite magnésienne obtenus (a) après un cycle d'échange de 3*24h (MgBi-1) et (b) après deux cycles de 3*24h (MgBi-2)	165

CHAPITRE 8 : La birnessite potassique haute-température

Figure 8.1 : Images MEB en électrons secondaires des cristaux de birnessite haute-température	173
Figure 8.2 : Image en microscopie à transmission des cristaux de birnessite KBi synthétisée à 1000°C	174
Figure 8.3 : Indexation des diffractogrammes de (a) KBi-800 et KBi-1000. En (b) zoom sur la surstructure de KBi-1000 entre 5° et 42°	175
Figure 8.4: Evolution des diffractogrammes de KBi-1000, (a-e) avec la température, (f) sous vide, et (g) à température ambiante après les étapes de chauffage jusqu'à 350°C.	178
Figure 8.5 : Evolution des largeurs de raies de KBi-800, corrigées du facteur $\cos\theta$. Les réflexions d'indices $\ell = 1$ et 5, de très faible intensité, n'ont pas été prises en compte	180
Figure 8.6 : Modèle structural initial de KBi-800. (a) projection sur le plan ab, (b) projection selon l'axe b	181
Figure 8.7 : Modèle structural de KBi-800 : position des cations interfoliaires Mn^{3+} et K^+ (a) en projection selon l'axe b, (b) en projection sur le plan ab	182
Figure 8.8 : Simulation de KBi-800 en terme d'un polytype 2H : sensibilité aux paramètres structuraux. (a) modèle optimum, (b) cation K^+ localisé au centre des cavités prismatiques, (c) cation K^+ localisé au centre des faces des cavités prismatiques, (d) 4% de lacunes et pas de Mn^{3+} dans l'interfeuille et (e) 4% de lacunes et 4% de Mn^{3+} localisé dans l'interfeuille	185
Figure 8.9 : Simulation du diffractogramme de KBi-800 : (a) polytype 2H régulier, (b) phase interstratifiée 2H/3R 65/35 (c) modèle optimum	187
Figure 8.10: Evolution des largeurs à mi-hauteur selon la température (a) des réflexions 20 ℓ (disques) et 11 ℓ (triangles) de KBi-1000 (symbole plein) et (b) des réflexions 20 ℓ /11 ℓ KBi-1000-350 (losanges). Les réflexions d'indices $\ell = 1$ et 5, de très faible intensité, n'ont pas été prises en compte	188
Figure 8.11 : Simulation des diffractogrammes X de KBi-1000 par affinement Rietveld. (a) à température ambiante ($RT - R_{wp} = 12.92\%$), (b) à 350°C ($R_{wp} = 15.43\%$),	189
Figure 8.12 : Modèle initial pour KBi-1000 (a) empilement des feuillets en projection selon b, (b) feuillet et positions atomiques en projection sur le plan ab. Les flèches montrent la direction de déplacement des cations interfoliaires après affinement.	191
Figure 8.13 : Origine de la surstructure $A = 3a$, $B = b$: répartition des octaèdres Mn^{3+} , distordus par effet Jahn-Teller et systématiquement allongés selon l'axe a, en rangées parallèles à l'axe b, et alternant avec des rangées de Mn^{4+} le long de l'axe a selon la séquence ... - Mn^{3+} - Mn^{4+} - Mn^{4+} - ..., minimisant ainsi les contraintes dans le réseau.	193
Figure 8.14 : Diffractogramme X de KBi-1000 affiné dans la maille de surstructure $A = 3a$, $B = b$, $C = 2c'$ (groupe d'espace Cm). Le facteur de qualité $R_{wp} = 17.88\%$. Les réflexions basales 001 et 002 ont été exclues de l'affinement.	195

Figure 8.15 : modèle structural dans la surstructure $A = 3a$, $B = b$, $C = 2c'$. (a) 1er interfeuillet, (b) 2nd interfeuillet, (c) projection des deux interfeuillets successifs (seuls les surfaces d'atomes d'oxygène définissant le premier interfeuillet ont été représentées)	196
Figure 8.16 : (a) Cliché SAED de KBi-1000 et (b) schéma et indexation des réflexions : distribution en losanges des taches de surstructure les plus intenses.	197
Figure 8.17 : Autres surstructures (SAED) fréquemment observées : mise en évidence de deux types de micro-maillage	198
Figure 8.18 : Simulation des surstructures du cliché SAED de KBi-1000 (a) réseau réciproque reconstruit avec le logiciel CaRIne, (b) distribution de cations K^+ considérée dans la maille de surstructure $A = 3a$, $B = 3b$ et (c) moyenne des positions de K^+ dans une maille $A = 3a$, $B = b$	200
Figure 8.19 : Différents degrés de sous-saturation des atomes d'oxygène Les disques blancs, noir&blanc, et noirs représentent une sous-saturation respectivement faible (1), moyenne (2) et forte (4).	202
Figure 8.20 : Position des cations K^+ autour des atomes d'oxygène sous-saturés. (a) cas d'un feuillet lacunaire (KBi-800), (b) feuillet contenant des rangées riches en cations Mn^{3+} (KBi-1000). Les disques blancs, noir&blanc, et noirs représentent une sous-saturation respectivement faible, moyenne et très forte.	203
Figure 8.21 : Distribution d'un feuillet à l'autre des rangées riches en cations Mn^{3+} . (a, b, c) les rangées Mn^{3+} coïncident en projection sur le plan ab des feuillets, (d, e, f) les rangées sont décalées de $(a + b)/2$. Rappelons que les disques noirs et blancs pour les projections selon b (a et d) représentent les atomes d'oxygène en $y = 0$ et $y = \pm 1/2$, respectivement, tandis que pour les projections dans le plan ab (b, c, e et f), les disques blancs, noir & blanc, et noirs représentent le degré de sous-saturation de ces atomes d'oxygène.	206
Figure 8.22 : modèle à 4 feuillets. (a) projection selon l'axe b , (b) projection de quatre interfeuillets successifs dans le plan ab des feuillets. Pour plus de clarté, seuls les réseaux d'atomes d'oxygène définissant le premier espace interfoliaire a été représenté.	207
Figure 8.23 : Les différents interfeuillets de KBi-1000 (maille $A = 3a$, $B = b$, $C = 2c = 4c'$). Les disques blancs, noir&blanc, et noirs représentent une sous-saturation respectivement faible, moyenne et très forte.	209
Figure 8.24 : Distribution des cations K^+ dans les interfeuillets successifs du modèle de surstructure $A = 3a$, $B = 3b$ et $C = 2c = 4c'$.	212
Figure 8.25 : Modèle à 4 feuillets empilés selon le schéma de la figure 8.25a. Projection de quatre interfeuillets successifs dans le plan ab des feuillets. Pour plus de clarté, seuls les réseaux d'atomes d'oxygène définissant le premier espace interfoliaire a été représenté.	214

CHAPITRE 9 : Birnessite haute-température : étude des hétérogénéités structurales

Figure 9.1 : Comparaison des diffractogrammes X dans la région 30° - 75° 2θ des birnessites potassiques hétérogènes synthétisées entre 600° et 1000° C. (a) KBi-1000, (b) KBi-800, (c) KBi-700, (d) KBi-600	218
Figure 9.2 : Comparaison des diffractogrammes homogènes (pointillés) et hétérogènes (trait continu) de (a) KBi-1000 et (b) KBi-800	219
Figure 9.3 : Indexation du diffractogramme X de KBi-1000 hétérogène	221
Figure 9.4 : Modèle structural des feuillets de KBi-1000-het	223

Figure 9.5 : Simulation du diffractogramme de KBi-1000 et comparaison avec le diffractogramme expérimental (croix). (a) simulation en terme d'un polytype 2O de paramètres $a = 5.087\text{\AA}$ et $b = 2.846\text{\AA}$ (b) trois polytype 2O de paramètres de maille légèrement différents $a = 5.098 \pm 0.017\text{\AA}$, $b = 2.846 \pm 0.003\text{\AA}$	225
Figure 9.6 : Simulation du diffractogramme de KBi-1000-het. (a) mélange physique de trois polytypes 2O en proportion 0.30 : 0.40 : 0.30, (b) polytype 2H, et (c) modèle structural optimum basé sur la somme de trois modifications 2O et d'un polytype 2H, dans les proportions 0.25 : 0.30 : 0.25 : 0.20	226
Figure 9.7 : Diffractogrammes expérimentaux de divers échantillons KBi-1000-het présentant différents degrés d'hétérogénéités de phase	227
Figure 9.8 : Indexation du diffractogrammes X dans la région $30^\circ\text{--}75^\circ$ 2θ de KBi-800-het	228
Figure 9.9 : Modèle structural des feuillets 2H et 3R de KBi-1000-het	230
Figure 9.10 : Comparaison du diffractogramme expérimental (croix) de KBi-800-het, avec celui calculé pour (a) un polytype 2H avec $a_{\text{ori}} = 4.936\text{\AA}$, $b = 2.850\text{\AA}$, $c = 14.240\text{\AA}$, (b) un polytype 2O avec $a = 5.043\text{\AA}$, $b = 2.850\text{\AA}$, $c = 14.240\text{\AA}$ et (c) un mélange physique des deux polytypes 2H + 2O (50 : 50)	232
Figure 9.11 : Simulation du diffractogramme de KBi-800 en termes d'un mélange physique de trois phases (a) polytype 3R, (b) somme 2O+2H+3R dans les rapports 0.40 : 0.35 : 0.25, et (d) ajout d'une phase 3R mal cristallisée	233
Figure 9.12 : différentes séquences d'empilement possibles des paires de feuillets A (2O) et B (2H) dans l'interstratifié 2O/2H	235
Figure 9.13 : Différentes séquences d'empilement possibles des paires de feuillets B (2H) et C (3R) dans l'interstratifié 2H/3R	236
Figure 9.14 : Comparaisons du diffractogramme expérimental (croix) avec celui calculé pour (a) une phase 2H/3R interstratifiée dans les proportions 70 : 30 et (b) une phase interstratifiée 3R/2H 80 : 20	237
Figure 9.15 : Comparaison du diffractogramme expérimental de KBi-800 avec celui calculé pour une phase interstratifiée 2O/2H dans les proportions 40 : 60	239
Figure 9.16 : illustration de la nécessité/importance/du rôle de chacune des phases	240
Figure 9.17 : Indexation du diffractogrammes X dans la région $30^\circ\text{--}75^\circ$ 2θ de KBi-700-het	241
Figure 9.18 : simulation du diffractogramme de KBi-700 : sommation de 3 phases « pures ». (a) polytype 2H, (b) polytype 3R, (c) somme des contributions des polytypes 2H et 3R réguliers dans les proportions 66/33, (d) polytype 2O et (e) somme des contributions des polytypes réguliers 2O, 2H et 3R dans les proportions 20/50/30	243
Figure 9.19 : interstratification des différentes phases pour KBi-700	244
Figure 9.20: illustration du rôle/poids de chaque phase pure ou interstratifiée	245
Figure 9.21: variation des XRD en fonction de la température de synthèse	248
Figure 9.22 : Evolution de la position angulaire (ou distance interréticulaire) des réflexions basales (a), et de leur largeur à mi-hauteur corrigée (b).	248
Figure 9.23 : Organigramme synthétique illustrant la transformation de phase entre 200°C et 1000°C	249
Figure 9.24 : Comparaison de la composition des phases interstratifiées dans le mélange optimum de (a) KBi-700-het, et (b) KBi-800-het	250
Figure 9.25 : Organigramme détaillé de la transformation de phases entre 200°C et 1000°C	250

Figure 9.26 : Comparaison de l'importance de chaque phase interstratifiée dans le mélange optimum de (a) KBi-700-het, et (b) KBi-800-het	251
Figure 9.27 : Variation des largeurs à mi-hauteur corrigées du facteur $\cos\theta$ des raies 20ℓ (cercles) et 11ℓ (triangles) avec l'indice de Miller ℓ . (a) KBi-1000-hom, (b) KBi-1000-het	255
Figure 9.28 : Diffraction par un nœud $hk\ell$ interceptant la sphère d'Ewald de rayon $1/d_1 < 1/d < 1/d_2$. (b) Evolution des largeurs de raies avec ℓ dans le cas de deux bâtonnets hk proches dans le réseau réciproque	256
Figure 9.29 : (a) Comparaison des diffractogrammes X de KBi-1000-het enregistrés à 25°C (trait plein) et 350°C (pointillés). (b) Variation des largeurs corrigées des réflexions $20\ell, 11\ell_{2H}$ de KBi-1000-het-350 (carrés) et KBi-1000-hom-350 (triangles) Les symboles pleins correspondent aux données obtenues en tenant compte de la radiation $CuK\alpha_1 + CuK\alpha_2$, tandis que les symboles vides représentent les largeurs corrigées après suppression/soustraction de la contribution $CuK\alpha_2$.	258
Figure 9.30 : (a) Comparaison des diffractogrammes X de KBi-1000-hom à 25°C, avant (pointillés) et après (trait plein) traitement thermique à 350°C, et (b) variation des largeurs corrigées des réflexions $20\ell_{2O}$ (cercles) et $11\ell_{2O}$ (triangles) avant (noirs) et après (blancs) traitement thermique à 350°C.: (a) réflexions $20\ell, 11\ell_{2H}$ de KBi-1000-het-350 (carrés) et KBi-1000-hom-350 (triangles)	259
Figure 9.31 : (a) Comparaison des diffractogrammes X de KBi-800-het enregistrés à 25°C (trait plein) et 350°C (pointillés). (b) Variation des largeurs corrigées des réflexions $20\ell, 11\ell_{2H}$ (losanges) de KBi-800-het-350. Les symboles pleins correspondent aux données obtenues en tenant compte de la radiation $CuK\alpha_1 + CuK\alpha_2$, tandis que les symboles vides représentent les largeurs corrigées après suppression/soustraction de la contribution $CuK\alpha_2$.	261

CHAPITRE 10 : Influence du protocole de synthèse : relations entre paramètres physico-chimiques et structure

Figure 10.1 : Comparaison des spectres EXAFS des quatre variétés de birnessites potassiques principales étudiées dans ce travail : KBi-800-hydroth, KBi-800-hom, KBi-1000-hom et KBi-1000-het	264
Figure 10.2 : Comparaison (a) des spectres EXAFS des birnessites NaBi-T-pH9 (trait plein) et HBi-pH4 (pointillés) et (b) des parties réelles et imaginaires de la transformée de Fourier de chaque spectre.	265
Figure 10.3 : Parties réelles et imaginaires des spectres EXAFS, (b) schéma illustrant les deux types de liaisons Mn-Mn (TE et TC)	266
Figure 10.4 : Comparaison (a) des spectres EXAFS de KBi-1000-hom avec nos deux références NaBi-T-pH5 et HBi-pH4 et (b) comparaison des transformées de Fourier de KBi-1000-hom avec HBi-pH4 montrant les fortes similitudes (distribution de distances Mn-Mn dans le feuillet et pas de Mn-Mn TC)	267
Figure 10.5 : Comparaison (a) des spectres EXAFS de KBi-800-hom avec nos deux références NaBi-T-pH9 et HBi-pH4 et (b) comparaison des transformées de Fourier de KBi-800-hom avec HBi-pH4 : mise en évidence de la présence de liaisons Mn-Mn de type TC	268
Figure 10.6 : comparaison (a) des spectres EXAFS et (b) des transformées de Fourier des birnessites KBi-800-hom et KBi-hydroth	268

Figure 10.7 : (a) Comparaison des spectres EXAFS de KBi-1000-het avec ceux de KBi-1000-hom et KBi-800-hom et (b) comparaison du spectre EXAFS de KBi-1000-het avec une combinaison linéaire des spectres de KBi-1000-hom et KBi-800-het _____ 269

Liste des Tables

CHAPITRE 1 : Les oxydes de manganèse et la birnessite

Table 1.1 : Les oxydes de manganèse compacts. Les lettres M, O, T et C désignent les symétries monocliniques, orthorhombiques, tétraogonales et cubiques.....	6
Table 1.2 : Les tectomanganates. En gras : les noms de groupe. Les autres correspondent aux noms de minéraux pour une chimie particulière. Les lettres M, O, T et H désignent les symétries monocliniques, orthorhombiques, tétraogonales et hexagonales. († désigne une intercroissance des cavités tunnel)	7
Table 1.3: Les phyllomanganates	9
Table 1.4 : Les oxydes de manganèse (MnO_2 et autres suboxydes) différenciés par l'ajout d'une lettre grecque.....	10

CHAPITRE 2 : Matériel et méthodes de caractérisation

Table 2.1 : Conditions de synthèses des birnessites bien cristallisées : liste non exhaustive	20
Table 2.2 : Concentration des gammes de standards utilisées pour les analyses chimiques par ICP-AES	29

CHAPITRE 3 : Diffraction des rayons X et des électrons

Table 3.1 : Les 7 classes de Laue, et les 14 réseaux de Bravais associés.....	39
Table 3.2 : Les différents types de paramètres structuraux lors de la simulation.....	60

CHAPITRE 4 : Birnessite: variations sur un thème...

Table 4.1: Classement des différentes variétés de birnessite synthétisées selon deux critères : la symétrie du feuillet et leur mode d'empilement. * : le symbole ??? indique que le déplacement entre les feuillets successifs n'a pas été quantifié, et OSOS symbolise le mode d'empilement particulier de CaBi (§ 5.1)	84
Table 4.2 : Classification des différentes variétés de birnessites selon deux critères cristallographiques : la symétrie des feuillets de manganèse et leur mode d'empilement	88
Table 4.3 : Les variétés de birnessite étudiées : organisation des prochains chapitres	89

CHAPITRE 6 : Etude de la birnessite monoclinique saturée au baryum

Table 6.1 : Paramètres de maille de la birnessite « monoclinique » selon la nature du cation compensateur.	110
Table 6.2 : Analyses chimiques et thermiques pour BaBi-1 et BaBi-2	114

Table 6.3 : Tableau des paramètres de maille pour les échantillons BaBi-1 et BaBi-2. _____	118
Table 6.4 : Paramètres structuraux du modèle final pour BaBi _____	121
Table 6.5 : Sélection de distances interatomiques _____	122

CHAPITRE 7 : La famille des birnessites hydrothermales

Table 7.1 : Analyses chimiques et thermiques des échantillons de birnessite hydrothermale ABi, où A désigne le cation interfoliaire alcalin ou alcalino-terreux. _____	137
Table 7.2 : Formule structurale déterminée à partir des analyses chimiques et thermiques pour chaque échantillon de birnessite hydrothermale ABi _____	140
Table 7.3 : Comparaison des paramètres de maille des différents échantillons de birnessite hydrothermale _____	145
Table 7.4 : Paramètres de maille de KBi en fonction de la température d'enregistrement du diffractogramme _____	148
Table 7.5 : Paramètres structuraux optimum du modèle pour les échantillons CsBi, KBi-25. Les paramètres de mailles correspondants sont donnés dans la Table 7.3 _____	153
Table 7.6 : Sélection de distances inter-atomiques pour l'échantillon de birnessite KBi-1000, à température ambiante (RT) et à 350°C _____	154
Table 7.7 : Paramètres structuraux optimum pour les échantillons de birnessite sodique _____	162
Table 7.8 : Paramètres structuraux optimum du modèle pour les échantillons CsBi, KBi-25, SrBi et BaBi. Table 7.9 : Sélection des distances interatomiques dans les phases 3R et 1H de NaBi _____	162

CHAPITRE 8 : La birnessite potassique haute-température

Table 8.1 : Paramètres chimiques des échantillons de birnessite KBi synthétisés à 800°C et 1000°C _____	172
Table 8.2 : Paramètres de maille des différents échantillons de KBi-800, et KBi-1000 à 25°C, 350°C et sous vide. Dans tous les cas, $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{g} = 90^\circ$. _____	175
Table 8.3 : Paramètres de maille des échantillons KBi-1000 à différentes températures _____	177
Table 8.4 : Sélection de distances inter-atomiques dans le polytype 2H de KBi-800 _____	183
Table 8.5 : Paramètres structuraux optimum du modèle pour l'échantillon KBi-800 : phase 2H : positions atomiques, données dans le groupe d'espace P63/mmc ($a_{\text{hex}} = b = 2.845 \text{ \AA}$, $c = 14.235 \text{ \AA}$, $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 90^\circ$ et $\mathbf{g} = 120^\circ$), et taux d'occupation des sites _____	184
Table 8.6 : Positions atomiques et taux d'occupation des différents sites structuraux affinés pour l'échantillon KBi-1000 à température ambiante (RT) maille orthogonale $a = 5.155 \text{ \AA}$, $b = 2.846 \text{ \AA}$, $c = 14.088 \text{ \AA}$, $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{g} = 90^\circ$. _____	190
Table 8.7 : Sélection de distances inter-atomiques pour l'échantillon de birnessite KBi-1000, à température ambiante (RT) et à 350°C _____	191
Table 8.8 : Affinement des positions atomiques et taux d'occupation des différents sites de KBi-1000-350 dans la maille hexagonale $a_{\text{hex}} = b = 2.895 \text{ \AA}$, $c = 12.848 \text{ \AA}$, $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 90^\circ$ et $\mathbf{g} = 120^\circ$. _____	192

Table 8.9 : Positions atomiques et taux d'occupation dans la maille de surstructure de KBi-1000 avec $A = 3a = 15.375 \text{ \AA}$, $B = b = 2.846 \text{ \AA}$, $C = c = 14.088 \text{ \AA}$, $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{g} = 90^\circ$.	196
Table 8.10 : Positions atomiques des cations K^+ dans la surstructure $A = 3a$, $B = 3b$. (Les sites dont les taux d'occupation sont de 0.58 et 0.68 ont été déterminés en considérant et Al, respectivement)	200

CHAPITRE 9 : Birnessite haute-température : étude des hétérogénéités structurales

Table 9.1 : Paramètres chimiques des échantillons hétérogènes KBi synthétisés à 700°C, 800°C et 1000°C	220
Table 9.2 : Paramètres de maille de la birnessite KBi-1000 en termes de polytypes 2H et 2O. $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{g} = 90^\circ$. Comparaison avec les paramètres de maille de KBi-1000-hom (chapitre 8, table2)	222
Table 9.3 : Positions atomiques et taux d'occupation des sites correspondant au modèle structural de l'échantillon KBi-1000 : phases 2O et 2H.	223
Table 9.4 : Sélection de distances inter-atomiques pour l'échantillon de birnessite KBi-1000, à température ambiante (RT) et à 350°C	223
Table 9.5 : Couples de valeurs a et b vérifiant la relation (Eq. 9.3), et rapports a/b correspondants. En gras : les paramètres de mailles des polytypes 2O utilisés pour le mélange de phases de la Figure 9.5b	224
Table 9.6 : Tableau des paramètres de maille des phases constituant la birnessite KBi-800	229
Table 9.7 : paramètres structuraux optimums (positions atomiques et taux d'occupation) pour les phases 2H, 3R et 2O composant la birnessite KBi-800 hétérogène.	230
Table 9.8 : Sélection de distances inter-atomiques dans les polytypes 2H, 3R et 2O de KBi-800-het	231
Table 9.9 : Composition et proportion des différentes phases constituant l'échantillon de birnessite KBi-800-het	240
Table 9.10 : Paramètres de maille des polytypes 2O, 2H et 3R constituant la birnessite KBi-700-het	242
Table 9.11 : composition et proportion des différentes phases constituant l'échantillon de birnessite KBi-700	245
Table 9.12 : Tableau des transformations de phases entre 700°C et 800°C : composition de chaque phase	249
Table 9.13 : Paramètres de maille des polytypes 2H des différents échantillons de birnessites KBi, à 350°C	258

CHAPITRE 10 : Influence du protocole de synthèse : relations entre paramètres physico-chimiques et structure

Table 10.1 : tables des analyses ICP concernant les échanges cationiques	274
--	-----

La birnessite est un oxyde de manganèse lamellaire hydraté dont les feuillets sont composés de feuillets d'octaèdres $[\text{MnO}_6]^{8-}$ partageant des arêtes. L'équidistance entre deux feuillets successifs est de 7 Å environ. L'écart à la stoechiométrie, dû à la présence de cations Mn hétérovalents (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) et/ou de lacunes foliaires engendre un déficit de charge qui est compensé par la présence, dans l'espace interfoliaire, de cations hydratés, principalement alcalins ou alcalino-terreux. C'est un minéral dont la structure a encore été peu étudiée du fait de son caractère microcristallin et de l'abondance des défauts structuraux (fautes d'empilement, interstratification en particulier) qui ne permet généralement pas d'utiliser avec succès les méthodes classiques d'affinement structural.

Cependant, l'intérêt pour ce composé n'est plus à démontrer. En effet, malgré la faible concentration naturelle du manganèse, ce minéral est ubiquiste dans le milieu naturel, et joue un rôle géochimique fondamental, notamment dans le devenir de nombreux polluants organiques ou métaux lourds. Sa très grande surface spécifique, ses feuillets chargés négativement et la coexistence de cations Mn hétérovalents en font un minéral très réactif : grande capacité d'adsorption et d'échange d'ions, réducteur performant, catalyseur de réactions,...

De plus, la birnessite est également considérée par les électrochimistes comme un matériau prometteur pouvant entrer dans la composition de cathodes pour des batteries rechargeables au lithium performantes, durables, peu onéreuses, et également moins toxiques pour l'environnement.

Ainsi, de nombreux protocoles de synthèse, tous très différents, sont apparus dans la littérature, pour obtenir un matériau communément appelé "birnessite", puisqu'il répond aux deux critères la définissant, à savoir que c'est un oxyde de manganèse lamellaire non stoechiométrique et qu'il présente une périodicité de 7 Å selon une direction perpendiculaire au plan des feuillets. Cependant ces matériaux présentent des diffractogrammes de rayons X sur poudre, signature de leur structure cristallographique, extrêmement différents et

correspondent donc chacun, au moins, à des polytypes différents d'un même minéral : la birnessite.

Afin d'y voir plus clair, il était donc nécessaire d'entamer une étude structurale comparative des différentes variétés de birnessite référencées dans la littérature, et de pouvoir :

- proposer un classement de ces différentes variétés selon des critères simples et une nomenclature associée permettant d'identifier de façon univoque chacune d'elles ;
- définir les propriétés cristallographiques spécifiques de chacune des variétés de birnessite et réduire le flou qui existe actuellement au grand désarroi des scientifiques de tous domaines s'intéressant à ce minéral dont les propriétés et applications nombreuses mériteraient d'y voir un peu plus clair ;
- et mettre ainsi en évidence les liens qui existent entre les paramètres physico-chimiques régnant lors de la synthèse du minéral et les caractéristiques cristallographiques de la birnessite obtenue.

Cette étude a été réalisée au sein de l'équipe de Géochimie de l'Environnement (dirigée par Alain Manceau) du Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique. Cette équipe qui s'intéresse en particulier à la cristallographie des minéraux mal cristallisés et à leur impact sur le devenir de certains polluants métalliques (Zn, Pb, Cr, Cd, As, Hg, ...) dans le milieu naturel était déjà fortement impliquée dans l'étude structurale de la birnessite. Ce travail a pour but de proposer une étude cristallographique plus systématique de l'ensemble des minéraux décrits dans la littérature comme étant de la birnessite, en s'intéressant tout particulièrement à deux protocoles proposés récemment, hydrothermal (Chen et al., 1996a), et très haute température (Kim et al., 1999), et d'établir l'influence des protocoles de synthèse (déjà très nombreux à ce jour) sur la structure cristallographique de la birnessite synthétisée obtenue.

Ce mémoire s'articule en 10 chapitres. Dans un premier temps, après avoir décrit les divers membres de la famille des oxydes de manganèse, puis, plus spécifiquement, de celle des phyllomanganates, à laquelle appartient la birnessite, et mis en lumière les difficultés de trouver une nomenclature claire au cours des dernières décennies, nous évoquerons les nombreuses propriétés de ce minéral lui offrant deux grands domaines d'application : la géochimie de l'environnement et l'électrochimie (chapitre 1).

Nous décrirons ensuite certains des protocoles permettant de synthétiser une birnessite, et les techniques de caractérisation chimique et structurale que nous avons utilisées au cours de ce travail (chapitre 2). Nous insisterons plus en détail sur la diffraction des rayons X sur poudre, technique centrale de l'ensemble de ce travail dans le chapitre 3.

Nous verrons ensuite quels critères cristallographiques nous ont permis de classer l'ensemble des différentes variétés de birnessite en quatre familles dont nous décrirons brièvement les caractéristiques essentielles (chapitre 4).

Puis nous examinerons plus en détail chacune des variétés, et tout d'abord celle sur laquelle le plus grand nombre d'études structurales avaient été réalisées antérieurement. Nous nous arrêterons quelques instants sur la busérite sodique, état hydraté de la birnessite, dont la structure reste hypothétique et sur la birnessite sodique pour laquelle nous décrirons brièvement de nouveaux résultats (chapitre 5). Notre intérêt se focalisera ensuite sur l'étude des caractéristiques structurales d'une telle birnessite après saturation au baryum (chapitre 6).

Nous aborderons ensuite l'étude cristallographique de deux nouvelles variétés sur lesquelles nous avons concentré l'essentiel de nos efforts, en commençant (chapitre 7) par l'étude de la famille des birnessites hydrothermales pour laquelle nous avons essayé de comprendre l'influence de la nature chimique du cation compensateur de charge (alcalin ou alcalino-terreux). Nous nous attarderons plus longuement sur une deuxième variété synthétisée à très haute température (chapitre 8), qui illustre bien le large éventail d'hétérogénéités structurales que peut présenter la birnessite (chapitre 9). Leur étude structurale a été réalisée par diffraction des rayons X sur poudre, soit utilisant les techniques classiques d'affinement (Rietveld) lorsque cela a été possible, soit en appliquant une méthodologie spécifique nous permettant de caractériser en détail les défauts structuraux (fautes d'empilement ou phénomène d'interstratification) communément rencontrés dans ces minéraux lamellaires.

L'ensemble de ces études nous permettra enfin (chapitre 10) de mettre en lumière quelques relations étroites entre les conditions physico-chimiques de la synthèse et la structure cristallographique de la birnessite obtenue.

CHAPITRE 1: Les oxydes de manganèse et la birnessite

Le manganèse est le 10^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre, et seulement le deuxième métal lourd après le fer (Post, 1999), les roches crustales contenant environ 0.1% de manganèse (Turekian and Wedepohl, 1961). D'un point de vue géochimique, le manganèse, comme le magnésium, le fer, le nickel ou le cobalt, tend à se concentrer dans des minéraux formés dans les premières étapes de cristallisation magmatique dans lesquels il est essentiellement présent sous forme Mn^{2+} . Près de la surface terrestre, le manganèse est rapidement oxydé, formant près d'une trentaine d'oxyhydroxydes.

1.1. Les oxydes de manganèse – la birnessite

Nombre de ces oxydes sont communs dans le milieu naturel (Post, 1999). La famille des oxydes de manganèse se divise en trois groupes : les structures compactes, les structures tunnel (tectomanganates) et les structures lamellaires (phylломanganates). La plupart d'entre eux apparaissent à l'état finement divisé, ce qui rend difficile leur étude cristallographique.

1.1.1. Les structures compactes

On dénombre cinq oxydes de manganèse à structure compacte (Table 1.1). Parmi eux, la hausmannite Mn_3O_4 (spinelle compacte) et la bixbyite Mn_2O_3 sont généralement observées comme étant les produits de décomposition des oxydes de manganèses lamellaires à haute-température.

Nom	Formule chimique	Structure	Ref (fiches ICDD)
Manganite	MnO(OH)	<i>P21/c</i>	M 41-1379*
Groutite	MnO(OH), (Mn, Sb)	<i>Pbnm</i>	O 24-713C, 12-733, 20-108
Hausmannite	Mn ²⁺ Mn ³⁺ ₂ O ₄ (Mn ₃ O ₄)	<i>I41/amd</i>	T 24-734*
Bixbyite	Mn ₂ O ₃	<i>Ia3</i> et <i>Pcab</i>	C,O 7-230*, 24-508C
Manganosite	MnO	<i>Fm3m</i>	C 7-230i
Akhtenskite	~MnO ₂	<i>P6₃/mmc</i>	H 30-820*

Table 1.1 : Les oxydes de manganèse compacts. Les lettres M, O, T et C désignent les symétries monocliniques, orthorhombiques, tétragonales et cubiques

1.1.2. Les tectomanganates

Les oxydes de manganèse OMS («octahedral molecular sieve») à structure tunnel sont appelés *tectomanganates*. Ces oxydes se différencient par les dimensions [n,m] de leurs cavités tunnel, où n et m représentent le nombre d'octaèdres formant la cavité, et par la nature chimique des cations qui occupent ces cavités (Figure 1.1a).

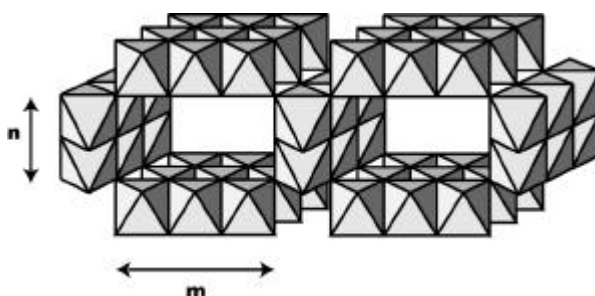


Figure 1.1: Représentations idéalisées des structures tunnel : les tectomanganates [n,m]

Il n'existe que deux oxydes tunnels stoechiométriques : la pyrolusite [1,1] et la ramsdellite [1,2]. Ils font partie du sous-groupe des oxydes binaires dont les tunnels, de petites dimensions, ne sont occupés que par des groupements hydroxyles OH⁻. Les oxydes, dits ternaires, présentent des cavités tunnel [n,m] de plus grandes dimensions, occupés par des cations compensateurs hydratés, alcalins ou alcalino-terreux. Parmi eux, la hollandite [2,2] (Ba), le cryptomélane [2,2] (K), le psilomélane appelé aussi romanèchite [2,3] (Ba, (Giovanolli, 1985)), la todorokite [3,3] (K, Mg) sont les plus fréquents (Table 1.2). Cette liste n'est certainement pas exhaustive.

Les oxydes tunnel synthétiques, fréquemment dénommés « microporous manganese oxides », peuvent être obtenus à partir de structures lamellaires ou par synthèse directe en conditions hydrothermales, et peuvent servir pour la séparation cationique et pour la catalyse.

Les structures spinelles, communément rencontrées pour les oxydes de manganèse lithiques, sont formées sur la base d'une intercroissance de tunnels (Figure 1.1b).

Nom	Formule chimique	Tunnel	Structure	Ref (fiches ICDD)
Pyrolusite	MnO ₂	[1,1]		T 24-735i
Ramsdellite	MnO ₂	[1,2]	<i>Pnma</i>	O 39-375C, 43-1455*, 44-142*
Nsutite	γ -Mn(O,OH) ₂	Intercr. [†]	<i>P</i>	H 17-510
Hollandite	Ba _x (Mn ⁴⁺ , Mn ³⁺) ₈ O ₁₆	[2,2]	<i>I2/m</i> , <i>P21/n</i>	M 38-476i, 12-514i, 42-1348i
Cryptomélane	K _x (Mn ⁴⁺ , Mn ³⁺) ₈ O ₁₆	4.6 Å	<i>I2/m</i> , <i>I4/m</i>	M 44-1386*
Manjiroite	Na _x (Mn ⁴⁺ , Mn ³⁺) ₈ O ₁₆		<i>I2/m</i> , <i>I4/m</i>	T,M 21-1153, 42-1347i
Coronadite	Pb _x (Mn ⁴⁺ , Mn ³⁺) ₈ O ₁₆		<i>I2/m</i> , <i>I4/m</i>	M,T 41-596i, 42-1349i
Psilomélane / Romanèchite	Ba _{0.66} (Mn ⁴⁺ , Mn ³⁺) ₅ O ₁₀ · 1.34H ₂ O	[2,3]		M 14-627i
Todorokite	(Ca,Na,K) _x (Mn ⁴⁺ , Mn ³⁺) ₆ O ₁₂ 3.5H ₂ O, (parfois Mg) (Mg ²⁺) _{0.98-1.35} (Mn ²⁺ _{1.89-1.94}) (Mn ⁴⁺) _{4.38-4.54} O ₁₂ · 4.47-4.55H ₂ O	[3,3] 6.9 Å	<i>P2/m</i>	M 38-475i
Spinelle	Rb LiMnO ₂	[4,2] Intercr. [†]	<i>Fd3m</i>	

Table 1.2 : Les tectomanganates. En gras : les noms de groupe. Les autres correspondent aux noms de minéraux pour une chimie particulière. Les lettres M, O, T et H désignent les symétries monocliniques, orthorhombiques, tétragonales et hexagonales. († désigne une intercroissance des cavités tunnel)

Les progrès récents de la chimie permettent maintenant de former des tunnels [n,m] de la taille désirée, y compris des cavités asymétriques (Suib, 1998). En partant d'une structure lamellaire, les feuillets sont « ouverts » à l'aide de chaînes alkyles, permettant l'insertion d'un cation alcalin ou alcalino-terreux hydraté, dont la taille sert ainsi de « patron » pour la formation des cavités de la structure tunnel (Gao et al., 2001). Le retrait des molécules organiques provoque la formation des murs tout autour des cations, piégés dans des cavités dont la taille ne dépend que du rayon ionique de celui-ci. Cependant, la gamme de variation des rayons ioniques des cations disponibles est relativement étroite. Ainsi, pour former des cavités plus grandes, une technique plus complexe doit être utilisée

1.1.3. Les phyllomanganates

Les oxydes lamellaires OL (« octahedral lamellar manganese oxide » (Suib, 1998; Feng et al., 1999a), initialement dénommés « manganates » 7Å et 10Å (Feitknecht and Marti, 1945; Kuma et al., 1994)) sont appelés **phyllomanganates** et regroupent deux familles de minéraux (Table 1.3). La première est composée de feuillets MnO_2 non stœchiométriques dont le déficit de charge est compensé par des cations interfoliaires hydratés (Figure 1.2a). C'est le cas de la busérite, la birnessite et la chalcophanite (Zn, (Post and Appleman, 1988)). La feitknechtite est un composé lamellaire instable qui en conditions oxydantes se transforme en busérite. La seconde, que l'on appellera **structure sandwich**, est formée par l'empilement régulier de feuillets MnO_2 et $\text{M}(\text{O},\text{OH})_2$, où M représente Al et Li pour la lithiophorite (avec des substitutions Ni (Post and Appleman, 1994; Feng et al., 1998a), ou Ni, Mg, Co, Zn... pour les asbolanes. (Chukhrov et al., 1980; Chukhrov et al., 1982). A la différence de la lithiophorite, les feuillets $\text{M}(\text{O},\text{OH})_2$ des asbolanes sont formés d'îlots comme illustré sur la Figure 1.2b.

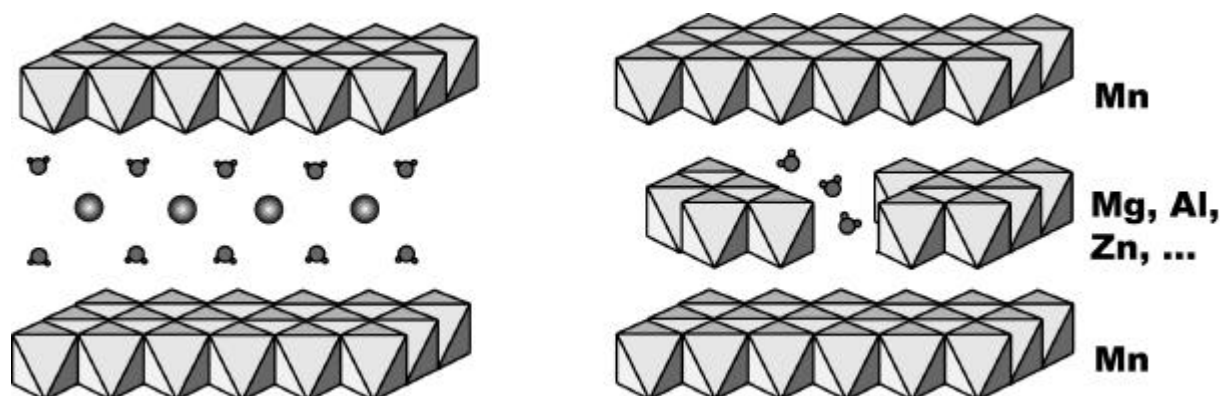


Figure 1.2 : Les phyllomanganates : schémas idéalisés de (a) feuillets simples, et de (b) structures lamellaires « sandwich »

Nom	Formule chimique	Structure	Ref (fiches ICDD)
Lithiophorite	$\text{LiAl}_2(\text{Mn}^{4+}2\text{Mn}^{3+})\text{O}_6(\text{OH})_6$	Sandwich $R\text{-}3m$	R 41-1378*
Chalcophanite	$\text{ZnMn}_3\text{O}_7.3\text{H}_2\text{O}$	Lamell. 6.96Å $R\text{-}3$	R 45-0807, 45-1320C
Vernadite	$\text{Mn}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$	Lamell. 6.81Å $I4/m$	T 15-0604
Feitknechtite	$b\text{-MnO}(\text{OH})$	Lamellaire 4.62Å	H 18-0804
Asbolane		Sandwich ~9.6Å	H 42-1319, 43-1459
Pyrochroite	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	Lamellaire 4.72Å	H 18-0787
Busérite		Lamellaire ~10Å	O 32-1128
Birnessite	$(\text{Na},\text{Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14}.2.8\text{H}_2\text{O}$	Lamellaire ~7Å	O,M 23-1046O, 43-1456*

Table 1.3: Les phyllomanganates

Il existe un grand nombre de protocoles de synthèse de ces oxydes de manganèses lamellaires, et en particulier de la birnessite. Cependant, si quelques études générales sur les oxydes de manganèse ont été publiées ces dernières années (Delmas et al., 1980; Brock et al., 1998 ; Suib, 1998, Post, 1999 #257 ; Feng et al., 2000), aucune étude n'a été à ce jour consacrée spécifiquement aux oxydes de manganèse lamellaires.

1.2. Nomenclatures des oxydes de manganèse

La minéralogie est rendue complexe par le grand nombre d'oxydes et d'hydroxydes que forment les ions Mn(II), Mn(III) et Mn(IV), et le peu de caractérisations chimiques et structurales permettant de les classer de façon univoque. Plusieurs nomenclatures ont été proposées permettant de désigner plus ou moins chacun des minéraux.

1.2.1. Les oxydes de manganèse en général

La nomenclature historique pour les oxydes de manganèse est basée sur les noms des minéraux naturels attribués au fur et à mesure de leur découverte. L'inconvénient majeur est que l'on ne peut pas associer de façon univoque une formule chimique et une structure cristallographique à chacun des noms.

Plus tard, une nomenclature attribuant à chaque oxyde de manganèse MnO_2 stoechiométrique ou non une lettre grecque a été mise en place. (Giovanoli, 1969) mentionne que pas moins de 14 lettres grecques (α , β , β' , γ , γ' , γ'' , δ , δ' , δ'' , ϵ , η , η' , η'' et ρ) ont été introduites (Sorem and Camaron, 1960; Glemser, 1961). Il en va de même pour distinguer les différents suboxydes Mn_2O_3 et $\text{MnO}(\text{OH})$. Mais son utilisation n'est pas aisée, car elle ne semble pas toujours univoque. Un essai de synthèse des noms les plus courant est proposé dans la Table 1.4. L'usage montre que finalement les noms historiques restent les plus commodes, l'usage de la nomenclature basée sur les lettres grecques semblant se perdre.

Nomenclature	Nom usuel	Nomenclature	Nom usuel
a -MnO ₂	Hollandite [2,2]	a -Mn ₂ O ₃	Bixbyite (100% Mn ³⁺)
b -MnO ₂	Pyrolusite [1,1] = polianite	c -Mn ₂ O ₃	Forme cubique
g -MnO ₂ (stœchiométrique)	Ramsdellite [1,2], nsutite	g -Mn ₂ O ₃	Hausmannite
d -MnO ₂	Phyllomanganates		
e -MnO ₂	Forme hexagonale compacte : akhtenskite	b -MnO(OH)	Feitknechtite
l -MnO ₂	Forme cubique (spinelle lacunaire)	g -MnO(OH)	Manganite

Table 1.4 : Les oxydes de manganèse (MnO₂ et autres suboxydes) différenciés par l'ajout d'une lettre grecque.

1.2.2. Les phyllomanganates

La nomenclature pour les phyllomanganates est encore plus confuse. Cette situation est renforcée par le peu de données structurales disponibles.

1.2.2.1. Lithiophorite et chalcophanite

Il existe quelques noms de phyllomanganates qui correspondent à des minéraux précis, c'est le cas de la lithiophorite (fiche ICDD n°41-13378) et de la chalcophanite (fiches ICDD n°45-1320 et 15-807 vraisemblablement effacée) dont les structures cristallographiques respectives ont été déterminées sur des monocristaux (Post and Appleman, 1988; Post and Appleman, 1994). La chalcophanite est constituée d'un feuillet de manganèse lacunaire. Le complément de charge est apporté par des cations de zinc placés en coordination octaédrique au-dessus ou dessous de ces lacunes. La lithiophorite est un oxyde construit comme un sandwich. L'interstratification régulière de deux feuillets de nature chimique différente conduit à une périodicité unique le long de l'axe c^* perpendiculaire aux feuillets.

1.2.2.2. L'asbolane : ce méconnu

Le minéral asbolane reste méconnu. Il existe peu d'études, et l'essentiel de la littérature publiée en russe n'a malheureusement pas été traduit (Chukhrov et al., 1980; Chukhrov et al., 1982). Ce minéral, appartenant à la famille des phyllomanganates, est la plupart du temps identifié comme étant une busérite avec laquelle il reste confondu, car sa

périodicité de long de l'axe perpendiculaire aux feuillets est similaire (~ 9.5 Å et 10 Å, respectivement).

Cependant, l'asbolane se définit comme l'alternance régulière de deux types de feuillets différents de type brucite : un feuillet MnO_2 et un feuillet $\text{M}(\text{OH})_2$ où $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Al}$. La synthèse est réalisée à haut-pH à partir de Mn^{2+} , comme la busérite (Feng : com. perso.), ou par échange cationique (ex. Zn, Mg) à partir de la birnessite monoclinique (§ 2.1.1). L'empilement alterné de façon régulière de ces deux types de feuillets très similaires donne lieu à une périodicité de $9.5\text{-}10$ Å, le long de l'axe perpendiculaire au plan des feuillets. Celle-ci correspond à la distance entre deux feuillets de même nature, comme l'indique le diffractogramme X sur la Figure 1.3a.

En revanche, la périodicité dans le plan des feuillets est particulière. En effet, les feuillets de l'asbolane possèdent une symétrie similaire et des paramètres de maille proches mais généralement non identiques dans le plan. L'interstratification régulière de deux réseaux incommensurables dans le plan ab se traduit par la présence de deux séries de réflexions de Bragg pseudo-hexagonales indépendantes dans le cliché SAED (Figure 1.3b).

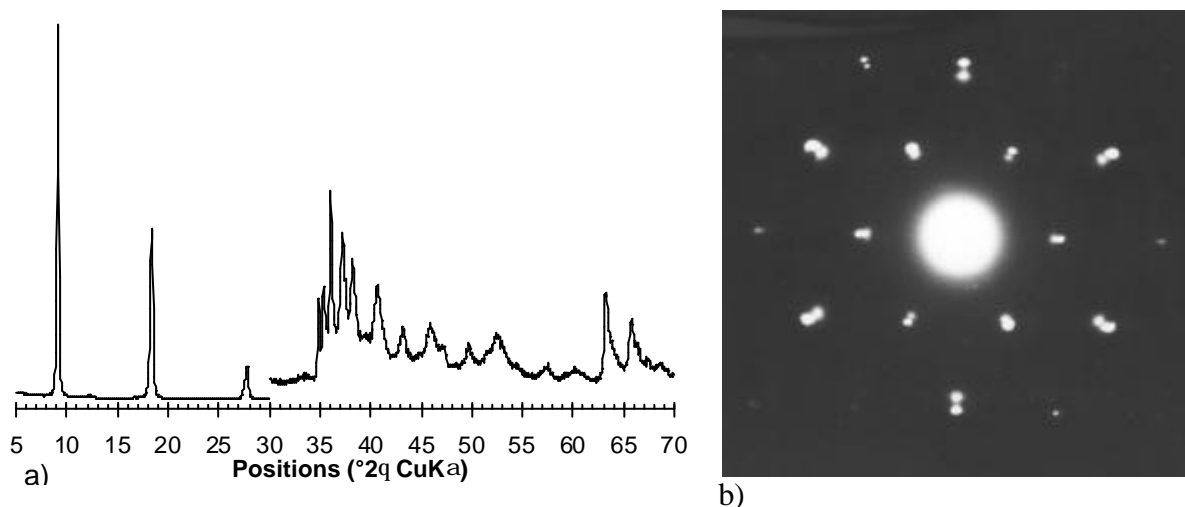


Figure 1.3 : Diffractogrammes (a) des rayons X et (b) des électrons (SAED), caractéristiques de l'asbolane. Exemples de l'asbolane magnésien (XRD) et Co (SAED)

De nombreux auteurs ont écrit que la busérite est obtenue à partir d'une phase de type birnessite par une réaction d'échange d'ions dans une solution aqueuse riche en Mg (Shen et al., 1992; Shen et al., 1994; Drits et al., 1998; Tian et al., 2000). Cependant, il est plus vraisemblable que l'on ait probablement chaque fois affaire à un asbolane magnésien, et non une busérite. Un moyen aisé de différencier asbolane et busérite est le comportement de ces

minéraux à un taux d'humidité relative faible ou à 80°C : la diffraction des rayons X montre que la busérite (feuillets MnO_2 séparés par deux couches d'eau, de périodicité 10Å) se déshydrate partiellement en une birnessite (périodicité 7Å environ), suite à la perte d'une couche de molécules d'eau interfoliaire, tandis que l'asbolane garde une périodicité de 9.5-10 Å quel que soit le taux d'humidité, même à sec.

1.2.2.3. La birnessite : un certain flou

La birnessite est le phyllomanganate le plus abondant et le plus étudié. Cependant, il n'existe qu'un seul minéral référencé appelé « birnessite », malgré le nombre important et toujours croissant de symétries répertoriées (§ 4.1.1). Beaucoup d'auteurs regrettent l'absence à ce jour d'une étude générale sur la birnessite, permettant de savoir de quoi on parle lorsque l'on mentionne le nom de « birnessite »... En particulier, si l'on se réfère aux fiches ICDD, répertoriant les connaissances cristallographiques de l'ensemble des composés cristallins, on s'aperçoit que celles-ci ne reflètent pas encore la complexité de la birnessite, puisqu'il n'existe à ce jour que deux fiches pour ce minéral (+ une effacée), l'une mentionnant une symétrie monoclinique et l'autre hexagonale ! Nous reviendrons sur ce point important que nous développerons au chapitre 4.

1.2.2.4. Nomenclatures actuelles des matériaux lamellaires

La nomenclature la plus couramment utilisée à l'heure actuelle, en particulier dans le domaine de l'électrochimie (Delmas et al., 1980), est basée sur la nature du site du cation interfoliaire (octaédrique O, tétraédrique T ou prismatique P (prisme à base triangulaire) et le nombre de feuillets constituant la maille élémentaire (T1, T2, O2, O3, O6, P2, P3, ...). Lorsque plusieurs variétés, différant par les distorsions du réseau de manganèse, correspondent à un même empilement, ces phases sont distinguées par les symboles P, P', P'', par exemple, qui indiquent un ordre de symétrie décroissante. Cette nomenclature est couramment utilisée en physique pour décrire les différentes variétés de birnessite (Kim et al., 2000 ; Paulsen and Dahn, 2000b; Gao et al., 2001).

La nomenclature introduite par (Ramsdell, 1947) et très largement utilisée par les minéralogistes (Silvester et al., 1997; Drits et al., 1997a; Drits et al., 1998; Lanson et al., 2000; Lanson et al., 2002a; Lanson et al., 2002b) reprend le nombre de feuillets constituant la

maille élémentaire, mais préfère y associer la symétrie du feuillet dans le plan et la nature de leur empilement : $1M$, $1H$, $2H$, $2O$, $3R$, ... (Table 4.1, §4.1.2) avec des interstratifications éventuelles (§ 3.3). Cette nomenclature ignore la nature du site cristallographique occupé par le cation qui dépend implicitement de la nature de l'empilement des feuillets et qui peut être déterminée *a fortiori* à partir des séquences d'empilement. Cette nomenclature sera reprise et expliquée dans le chapitre 4, lorsque nous recenserons et classerons les différentes variétés de birnessite.

1.3. La birnessite : propriétés et applications

La birnessite, qui est le phyllomanganate le plus abondant et le plus réactif, possède de nombreuses propriétés spécifiques, conduisant à deux applications principales : tout d'abord la géochimie de l'environnement et, plus récemment, l'électrochimie.

1.3.1. Propriétés spécifiques de la birnessite

Sa structure lamellaire est composée de feuillets de manganèse non stoechiométriques, formés d'une couche d'octaèdres MnO_6 . Ses feuillets d'épaisseur 2 \AA , sont distants de 7 \AA environ. La birnessite possède donc une surface spécifique très importante (grand rapport surface/volume), caractérisée par des valeurs BET de l'ordre de (Wong and Cheng, 1992), supérieures à celles des smectites par exemple (.....). Ce minéral, dont les feuillets sont chargés négativement (~ 0.2 - 0.35 charges par manganèse), possède donc une grande capacité d'adsorption et d'échange d'ions (Manceau et al., 1992a; Manceau et al., 1992b; Manceau and Charlet, 1992c; Paterson et al., 1994; Tu et al., 1994; Le Goff et al., 1996; Silvester et al., 1997). De plus, la présence de cations hétérovalents dans les feuillets (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) lui confère des propriétés rédox (Stone and Morgan, 1984) mises en jeu dans les mécanismes d'adsorption de certains cations, As, Cr, Co par exemple ((Manceau et al., 1992b; Silvester et al., 1995; Manceau et al., 1997; Tournassat et al., 2001)). On observe également un phénomène de dismutation du manganèse ($2 Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+}$) en milieu acide (Silvester et al., 1997). Enfin, certains auteurs mentionnent des propriétés catalytiques, magnétiques, et semi-conductrices.

1.3.2. 1^{ère} application : la géochimie de l'environnement

La birnessite a été découverte par (Jones and Milne, 1956) dans la région de Birness en Ecosse. Malgré la faible concentration naturelle du manganèse (Turekian and Wedepohl, 1961) ce minéral est ubiquiste dans le milieu naturel et joue un rôle majeur dans la géochimie des sols (Taylor, 1964; McKenzie, 1967; McKenzie, 1980; Cornell and Giovanoli, 1988), des nodules océaniques (Taylor, 1964; McKenzie, 1967; Burns and Burns, 1977; Burns and Burns, 1978; Chukhrov et al., 1978; McKenzie, 1980; Chukhrov and Gorshkov, 1981; Chukhrov et al., 1985; Drits et al., 1985; Cornell and Giovanoli, 1988) des zones hydrothermales (Usui and Mita, 1995).

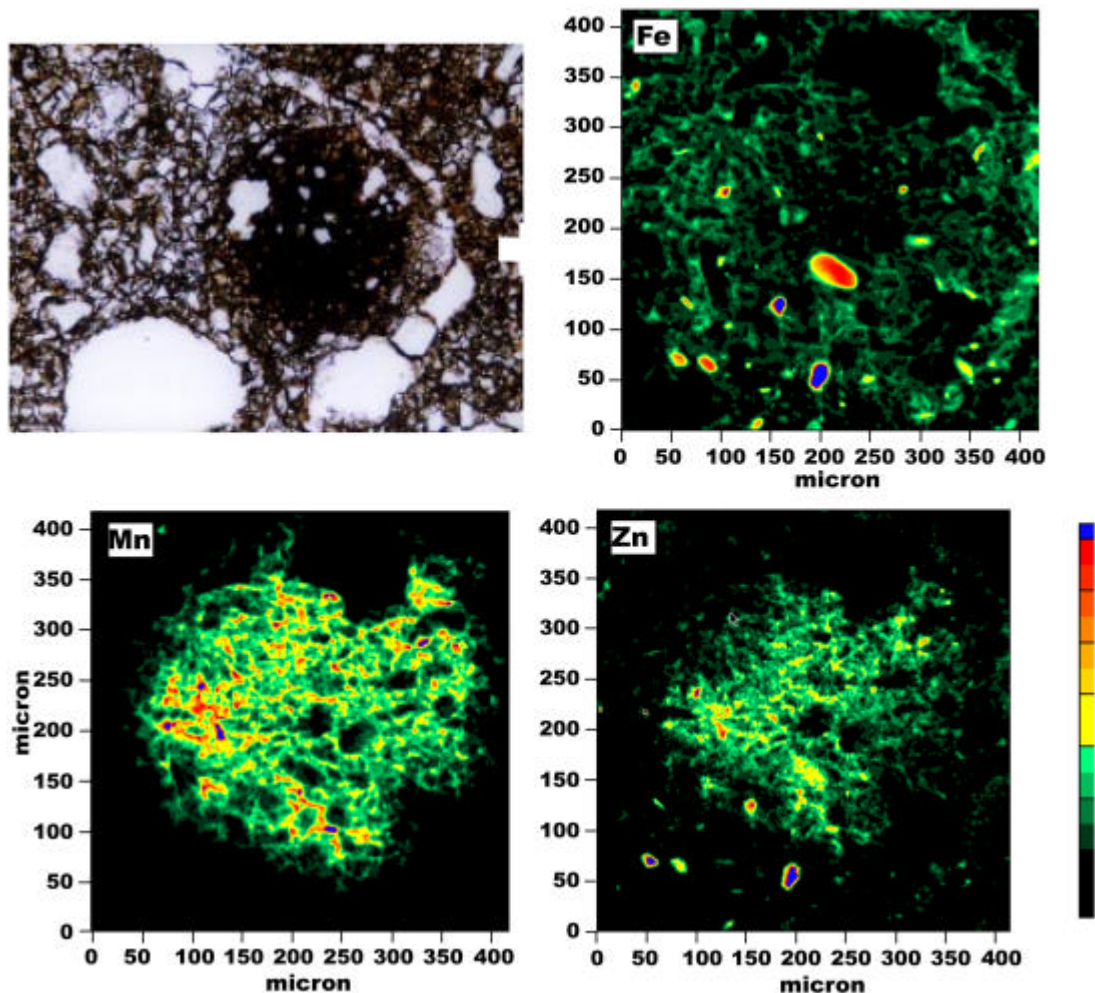


Figure 1.4 : Cartographies de micro-fluorescence X sous rayonnement synchrotron d'un nodule Mn-Fe de sol : évidence d'une très forte association Zn/Mn (Manceau et al., 2000)

La Figure 1.4 présente un nodule de Mn-Fe, brun foncé, dans une matrice argileuse contenant également des grains de quartz. Les cartographies élémentaires sur de ce nodule obtenues par micro-fluorescence X sous rayonnement synchrotron (μ -SRXF mesurées sur la station 10.3.2 du Laboratoire Advanced Light Source (ALS) – Berkeley USA) montre la très forte association du zinc avec le manganèse plutôt qu'avec le fer (Manceau et al., 2000).

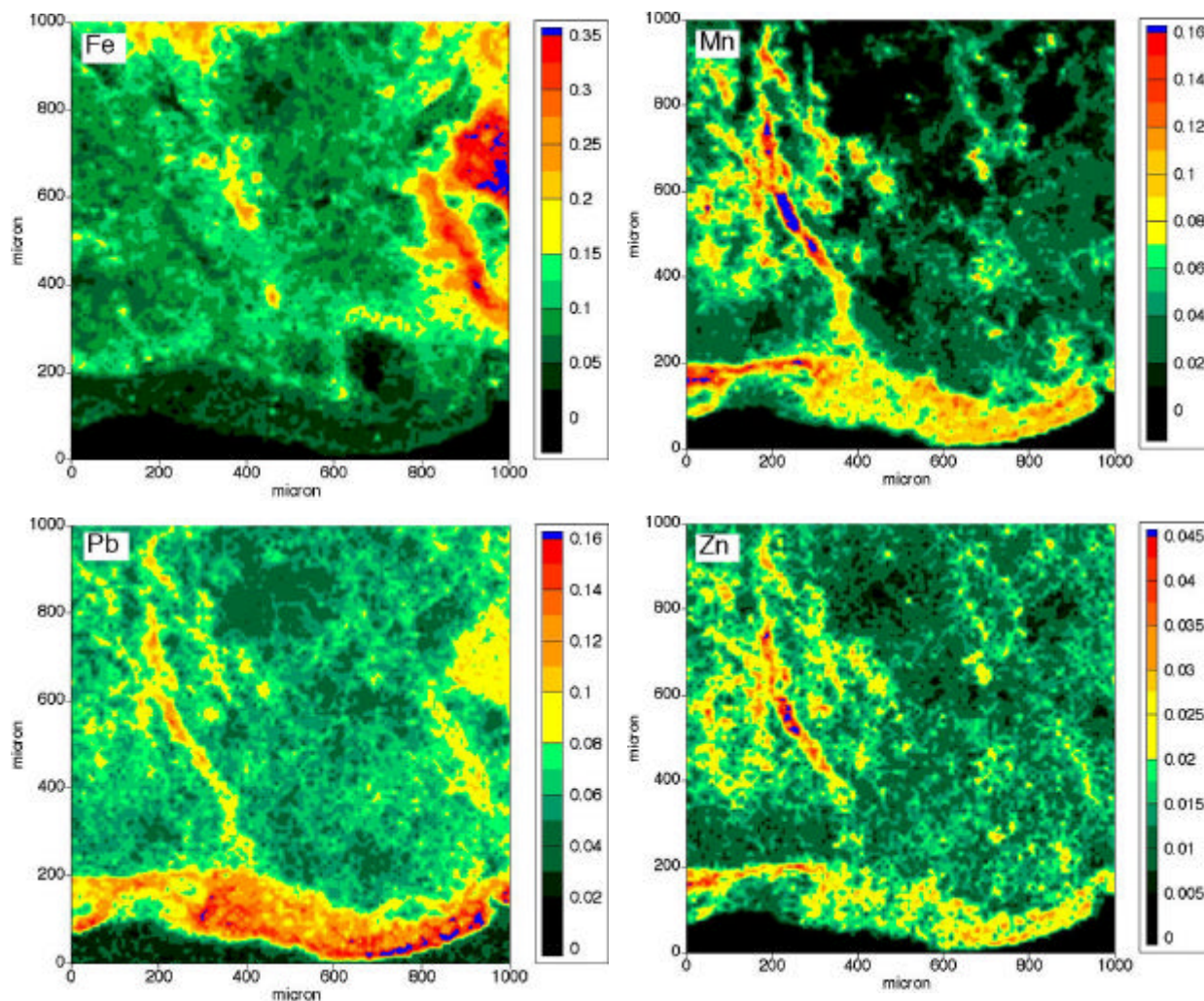


Figure 1.5 ; cartes de fluorescence X d'un nodule de manganèse illustrant la forte affinité du zinc et du plomb pour le manganèse, et non le fer.

D'autres mesures de μ -SRXF confirment cette très forte affinité des métaux lourds pour les oxydes de manganèse. La Figure 1.5 montre tout d'abord une partition Mn-Fe très nette dans le nodule, et à nouveau une association évidente du zinc mais également du plomb avec le manganèse, l'association Pb-Fe restant plus mineure.

La très grande réactivité de la birnessite par rapport aux phénomènes de sorption vient de ses propriétés présentées ci-dessus. En particulier, la très forte affinité de très nombreux polluants comme les organiques (phénols, ...), les phosphates (Yao and Millero, 1996), les radionucléides (Duff et al., 1999) et les métaux lourds (Brown et al., 1999; Manceau et al., 2000, Charlet, 2001 #495), fait que ce minéral joue un rôle fondamental dans le devenir ceux-ci, présents dans les eaux et sols contaminés (Chao and Theobald, 1976; Manceau et al., 1997; Manceau et al., 1999, Manceau, 2000 #371).

Ce minéral présente donc un impact majeur la mobilité et la spéciation de ces polluants. La biodisponibilité des espèces chimiques toxiques peut ainsi être diminuée en piégeant celles-ci à l'intérieur de la structure du minéral (Manceau and Charlet, 1992c; Mench et al., 1994; Manceau et al., 1997; Mench et al., 2000). Le deuxième type de mécanisme met en jeu la transformation de l'espèce polluante en une forme moins toxique pour l'environnement, par réaction de réduction du cation (associée à un changement de valence) au contact de la birnessite. C'est le cas de l'arsenic, le cobalt et le chrome par exemple (Tournassat et al., 2001).

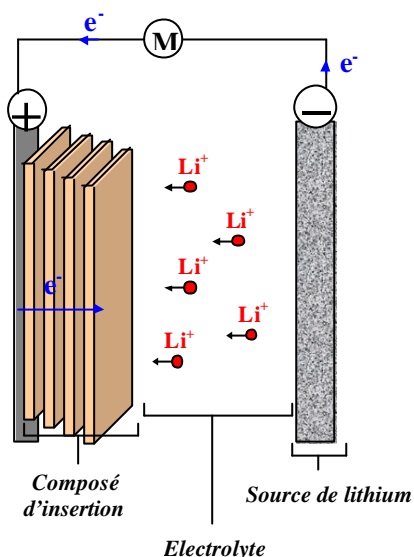
Le problème majeur pour ces applications en géochimie des milieux contaminés est l'existence de réducteurs efficaces de la birnessite (comme l'ion Fe^{2+} , et un certain nombre de bactéries) qui limitent son efficacité dans le piégeage des éléments polluants. En effet, la dissolution réductrice, par le fer II ou l'activité microbienne (importantes dans les eaux par exemple), libérerait à nouveau ces éléments dans le milieu naturel. Cependant, dans les sols, le problème ne devrait pas se poser en raison car le milieu est anoxique.

1.3.3. Nouveau domaine d'application : l'électrochimie

La recherche de matériaux performants, légers, peu toxiques et peu coûteux pour la fabrication de batteries rechargeables au lithium s'est rapidement tournée vers les oxydes métalliques. Jusque là, l'oxyde de cobalt s'est révélé le plus efficace et est déjà utilisé dans les batteries commercialisées. Cependant ces oxydes de cobalt, certes performants, restent toxiques et chers.

Le manganèse est considéré comme un autre candidat potentiel (avec le nickel). C'est en effet un métal peu coûteux (2 \$/kg contre 40 \$/kg pour le cobalt), moins lourd et peu

toxique. La facilité de synthèse des phyllomanganates en laboratoire selon des procédés variés et simples est également un atout important. Les propriétés rappelées ci-dessus (§ 1.3.1) offrent la possibilité d'utiliser la birnessite comme matériau entrant dans la composition des cathodes, et de réaliser des cycles d'insertion/désinsertion de cations Li^+ entre ses feuillets (Figure 1.6).

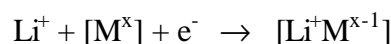


Pendant la charge :

Réaction à l'anode :



Réaction à la cathode :



Pendant la décharge :

Réactions inverses

Figure 1.6 : Schéma d'une pile au lithium. Réactions aux électrodes

La structure lamellaire de la birnessite est favorable à une capacité d'échange d'ions accrue par rapport aux structures tunnel ou spinelles. La capacité théorique attendue est deux fois supérieure à celle des spinelles (Kim et al., 1999) et le « cell voltage » est plus faible, inhibant ainsi la décomposition possible durant les cycles répétés de charge/décharge.

Néanmoins, les structures lamellaires présentent certains inconvénients. Toutes les qualités et performances présentées ci-dessus ne peuvent pas être totalement atteintes en raison de la fragilité du matériau. La faible densité des matériaux lamellaires conduit par exemple à des batteries de faible densité d'énergie volumique, et la grande surface spécifique peut fournir des sites réactionnels pour la décomposition de l'électrolyte. D'autres difficultés résident notamment dans la stabilité du matériau au cours des cycles de charge/décharge. En effet, les matériaux de faible cristallinité sont vulnérables aux contraintes de réseau générées lors des réactions de charge/décharge, avec un risque élevé de conversion en structure tunnel ou spinelle, surtout pour les oxydes au lithium. Les matériaux étant de plus soumis à une élévation de température au cours des cycles électrochimiques, des problèmes de stabilité

thermique, faible en général pour les oxydes lamellaires, peuvent apparaître. Les feuillets s'effondrent et évoluent alors vers une structure plus compacte et inactives de type Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 (Ching et al., 1997).

Le souci de développer des matériaux possédant des propriétés électrochimiques optimisées, tout en minimisant ces effets indésirables d'instabilité inhérente à la structure lamellaire de ces matériaux, est à l'origine de la mise au point de nouveaux protocoles de synthèse, toujours plus nombreux. De nombreuses équipes s'orientent cependant vers des oxydes métalliques mixtes, afin d'optimiser les propriétés du matériau en cumulant les propriétés de chacun des métaux le constituant : voltage important et durée de charge courte, stabilité des cycles de charge/décharge au cours du temps, stabilité thermique, résistance à la corrosion,...

1.4. Bilan : nécessité d'une étude globale de la birnessite

La birnessite, ubiquiste dans le milieu naturel, est un minéral qui joue un rôle primordial dans la géochimie des sols et eaux pollués. Les difficultés d'étude ont limité jusqu'à présent les travaux de caractérisation structurale approfondie de ce minéral. En effet, la faible cristallinité de la birnessite naturelle, mais aussi de ses analogues synthétiques, la chimie très variable des échantillons naturels, ainsi que la présence de nombreux défauts structuraux, limitent l'utilisation des techniques classiques de cristallographie.

Pour l'instant la birnessite est définie selon deux seuls critères : (1) ses feuillets sont riches en manganèse, et (2) la distance interfoliaire est proche de 7 Å. Cette définition très succincte ne rend pas compte des très grandes variations structurales existant parmi les différentes variétés de birnessites connues à ce jour. Il s'avère donc indispensable de compléter la définition de la birnessite. Des critères de classification simples et clairs devront être définis afin de classer dans un premier temps tous ces minéraux appelés birnessite sans distinction (chapitre 4). Puis une étude structurale plus poussée de chaque variété (à partir des différentes données déjà disponibles dans la littérature) permettra de réduire le flou régnant autour de ce minéral. Le but ultime est la compréhension du lien entre conditions physico-chimiques de synthèse, et structure cristallographique finale, le choix des conditions initiales pour les futurs « synthétiseurs de birnessite ».

CHAPITRE 2: Matériel et méthodes de caractérisation

L'ensemble de cette étude a été réalisé sur des analogues synthétiques de la birnessite. Dans ce chapitre nous allons présenter les protocoles de synthèses de la birnessite disponible dans la littérature. Nombre d'entre eux ont été utilisés pour obtenir les échantillons utilisés pour ce travail. Certains ont cependant été écartés car la qualité cristalline des minéraux formés était insuffisante pour envisager une caractérisation cristallographique.

2.1. Synthèse des échantillons

Le manganèse est présent sous de nombreux degrés d'oxydation: 0, II, III, IV, VI et VII. L'absence de précurseur de Mn(IV) utilisable a orienté l'ensemble des procédés de synthèse des oxydes de manganèse par oxydo-réduction selon deux voies principales : l'oxydation du Mn(II) (comme les sels de manganèse) et/ou la réduction du Mn(VII) (ion permanganate MnO_4^-).

Les oxydants ou réducteurs potentiels sont nombreux, comme le rappelle (Charenton, 1984). Le milieu de synthèse est le plus souvent fortement basique.

Les procédés chimiques mis en œuvre pour obtenir des échantillons de birnessite bien cristallisés sont très variés également, comme le résume la Table 2.1 : chimie douce (oxydo-réduction) à température ambiante avec vieillissement éventuel à faible température (autour de 100°C) ; réaction hydrothermale douce (170°C + pression autoclave) ; réaction de réduction de Mn(VII) sous haute pression ; décomposition thermique à très haute température ($600\text{-}1000^\circ\text{C}$) ; ou procédé sol-gel.

Procédé chimique	Réactifs	Milieu	Références bibliographiques
Oxydation à 25°C	MnCl ₂ , MnSO ₄ , ou Mn(NO ₃) ₂	NaOH	(Giovanoli et al., 1970a; Giovanoli et al., 1970b)
Oxydo-réduction et vieillissement	Na ou KMnO ₄	NaOH, ou KOH	(Luo et Suib, 1997; Luo et al., 1998; Luo et al., 1999; Ma et al., 1999a; Ma et al., 1999b)
Réaction hydrothermale	Na ou KMnO ₄	NaOH, ou KOH	(Chen et al., 1996a; Chen et al., 1996b)
Réduction sous pression	MnO ₂ (pyrolusite)	NaOH	(Endo et al., 1974; Hirano, 1984)
Décomposition thermique	KMnO ₄	Air, à sec	(Herbstein et al., 1971; Bach et al., 1995a; Kim et al., 1999)
Décomposition thermique	MnO	Air, à sec	(Kim et al., 2000)
Sol-gel	KMnO ₄ + sucre ou acide organique	NaOH ou KOH	(Bach et al., 1990; Bach et al., 1991; Baffier et Bach, 1991; Ching et al., 1995; Ching et al., 1997a; Ching et al., 1997b)

Table 2.1 : Conditions de synthèses des birnessites bien cristallisées : liste non exhaustive

2.1.1. Protocole classique : oxydation de Mn²⁺

Le protocole de synthèse le plus répandu (Charenton, 1984 ; Post et Veblen, 1990; Kuma et al., 1994 ; Bartoli, 1997; Drits et al., 1997a; Lanson et al., 2000; Lanson et al., 2002a ; Lanson et al., 2002b) a été proposé par Ståhlhi (1968) et Giovanoli et al. (1970a). C'est aussi le plus ancien. La birnessite est obtenue par oxydation de Mn²⁺, présent sous la forme du précurseur Mn(OH)₂, par l'oxygène O₂ gazeux en milieu salin très fortement basique.

2.1.1.1. Protocole de Giovanoli / Ståhlhi

Le sel de manganèse choisi (200 mL de MnCl₂ 0.5M) est versé dans une éprouvette dans laquelle on fait buller O₂ (Figure 2.2a). 250 mL de solution de NaOH 5.5M est ajouté : la réaction d'oxydation est immédiate (coloration marron témoin de la formation de la busérite). Le bullage assure une agitation permanente de la suspension. Le haut de l'éprouvette est fermé avec du parafilm maintenant ainsi une sursaturation en oxygène au-dessus du mélange réactionnel afin de prévenir la coprécipitation de hausmannite. Le débit est maintenu à 4 L/min pendant 4h. Après l'arrêt du bullage, la busérite obtenue est lavée par centrifugation dans de l'eau ultra-pure, afin de réduire le pH de la suspension de 13-14 vers 9-10, et enlever

l'excès de sel. Ce mode opératoire (Figure 2.1) permet d'obtenir un produit pur de haute qualité cristalline, et en grande quantité (environ 10 g pour 450 mL de solution initiale).

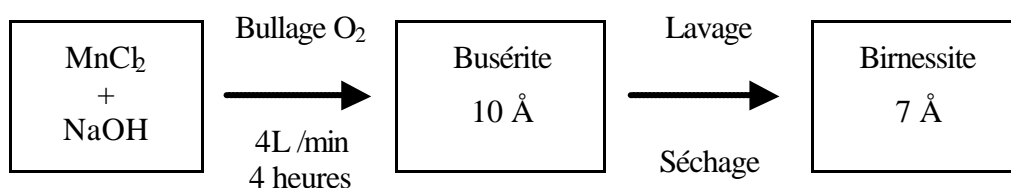


Figure 2.1 : Etapes de la synthèse de la birnessite obtenue par oxydation de Mn(II) en milieu basique

L'analyse du surnageant par électrophorèse capillaire à la fin du cycle de lavage a montré une teneur résiduelle en chlore négligeable après 6-7 lavages (de l'ordre de 60-80 ppm), comme le montre la Figure 2.2b.

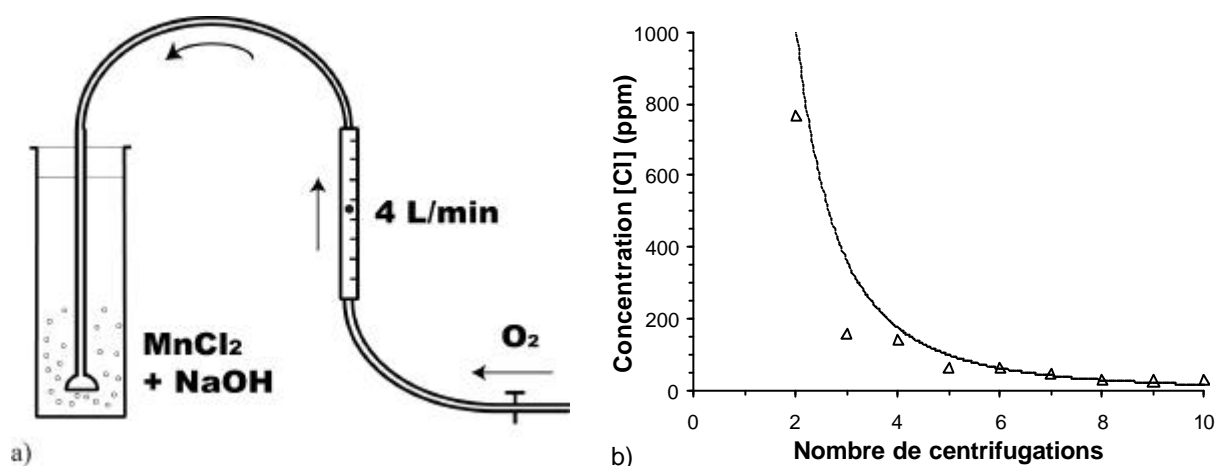


Figure 2.2 : (a) Montage expérimental lors de la synthèse et (b) évolution de la concentration en sel Cl^- au cours des cycles de lavage de la busérite

Après lyophilisation de la busérite sodique (caractérisée par deux couches d'eau interfoliaires et une périodicité de $\sim 10 \text{ \AA}$), nous obtenons une birnessite sodique (une seule couche d'eau et une périodicité de $\sim 7 \text{ \AA}$) de très bonne qualité cristalline.

2.1.1.2. Les variantes

Une étude de Luo (1997; 1998) montre l'influence de la nature du sel sur la vitesse de réaction ainsi que sur la nature des phases intermédiaires de la réaction. Mais la qualité

essentielle que nous recherchons pour notre étude est une qualité cristalline optimale. Des essais de synthèse à partir des différents sels (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ou acétate $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$) et à différentes températures (entre -5° et 50°) ont été réalisés au laboratoire. Les meilleurs résultats en terme de cristallinité du produit final ont été obtenus pour des synthèses à 25°C à partir de MnCl_2 .

Les échantillons préparés par Feng et al. (1997a) par oxydation de Mn^{2+} par une solution de H_2O_2 (1M à 4M) présentent également une très haute qualité cristalline (malgré la présence d'une impureté de manganite).

2.1.1.3. Modifications du protocole

Différentes modifications ont été apportées au protocole précédent, afin d'améliorer la qualité cristalline du produit final.

Une attention particulière a été portée tout d'abord sur la formation du composé précurseur : la pyrochroïte $\text{Mn}(\text{OH})_2$. C'est un composé lamellaire qui est la base de la construction de la structure finale de la busérite. Ses feuillets de type brucite sont composés d'une couche d'octaèdres $[\text{Mn}(\text{II})(\text{OH})_6]^{4-}$ partageant des arêtes, tandis que la busérite est formée de feuillets d'octaèdres $[\text{Mn}(\text{III,IV})\text{O}_6]^{8-}$. Il apparaissait donc important de privilégier cette étape lors de la synthèse. La suspension de pyrochroïte $\text{Mn}(\text{OH})_2$ est préparée cette fois en mélangeant les solutions de MnCl_2 et de NaOH en l'absence d'oxygène (Yang et Wang, 2001) et est laissée vieillir de quelques dizaines de minutes à quelques jours (bullage argon, ou boîte à gants). Cette suspension, d'un blanc laiteux, est ensuite oxydée par bullage de O_2 comme précédemment. La suspension brunit en quelques minutes, témoin de la formation quasi instantanée de la busérite.

Remarque : la durée du vieillissement de la pyrochroïte en milieu totalement anoxique ne semble pas avoir d'incidence directe sur la qualité cristalline. Des variations de couleur et de vitesse de sédimentation difficiles à interpréter ont été observées : la suspension finale de la birnessite est de couleur grise et sédimente en quelques minutes, au lieu des quelques jours nécessaire pour la suspension marron habituellement obtenue.

La deuxième modification fondamentale consiste à faire vieillir la busérite en milieu fortement basique. Deux méthodes sont envisageables. Feng et al. (1997a) proposent un vieillissement de la busérite lavée dans un réacteur hydrothermal, dans une solution

d'hydroxyde 1M à 4M, à 140-170°C, pendant 1 à 4 jours. La cristallinité de la birnessite (après séchage) est nettement augmentée.

Nous avons opté pour un vieillissement en température avant lavage de la suspension (Yang et Wang, 2001). Après 4 heures d'oxydation, la suspension de busérite est mise à vieillir 48 à 70 heures à 110°C dans une étuve. Après refroidissement, la suspension obtenue est lavée à l'eau pure par centrifugation et conservée au réfrigérateur (Figure 2.3).

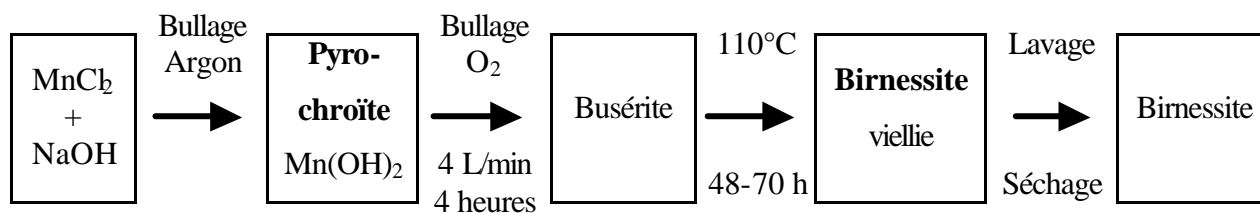


Figure 2.3 : Modifications du protocoles de synthèse de la birnessite obtenue par oxydation de Mn(II)

La diminution du rapport signal/bruit des diffractogrammes de rayons X (Figure 2.4) atteste d'une meilleure cristallinité de la birnessite vieillie. De plus, cette seconde modification du protocole, quel que soit le procédé de vieillissement adopté, est le seul procédé qui a permis d'obtenir de manière reproductible le dédoublement des doublets tricliniques de la birnessite sodique (Lanson et al., 2002a).

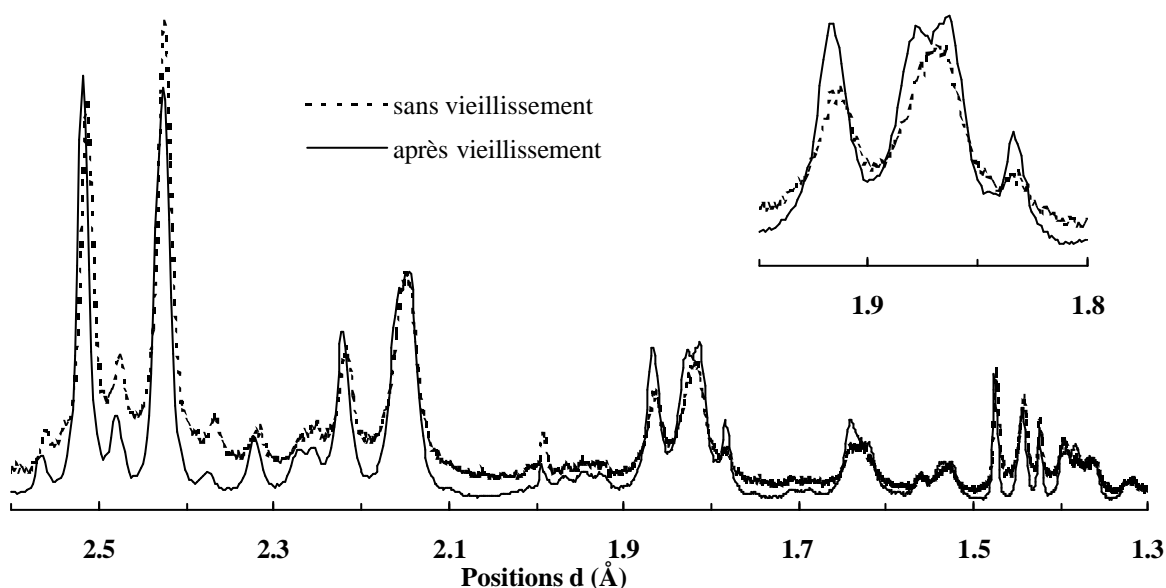


Figure 2.4 : Comparaison des diffractogrammes X des birnessites obtenues avec ou sans vieillissement de la busérite. Mise en évidence de l'amélioration de la qualité cristalline de la birnessite sodique triclinique vieillie : diminution du rapport signal/bruit et résolution du doublet triclinique

2.1.2. Synthèse à partir de la réduction du permanganate

La deuxième voie de synthèse utilise la réduction de Mn(VII) par un grand nombre d'agents, comme Mn(II) (Luo et al., 1999), O₂ (Chen et al., 1996a; Chen et al., 1996b; Kim et al., 1999), des sucres (Ching et al., 1995; Ching et al., 1997a; Ching et al., 1997b), des acides organiques (Bach et al., 1991; Bach et al., 1993) ou des solvants organiques (Ma et al., 1999a). Ces réactions ont lieu initialement en milieu acide, neutre, ou basique, à différentes températures et pressions, en solution ou à l'état solide. Le pH final est toujours proche de 13.

2.1.2.1. Synthèse par réduction de Mn(VII) par Mn²⁺ ou un solvant organique

Luo et al. (1999) proposent une synthèse à partir du mélange KMnO₄ (60 mL – 0.1M) + MnCl₂ (40 mL – 0.5M) + NaOH (50 mL – 5M) à 25°C ou 110°C pendant 7 jours. De leur côté Ma et al. (1999a) remplacent le sel de manganèse par un solvant organique en utilisant le mélange réactionnel KMnO₄ ou NaMnO₄ (150 mL – 2.1M) + éthanol (50 mL) + KOH ou NaOH (50 mL – 2.5M ou 7.5M) à 60°C pendant 40 jours. Ces deux voies de synthèses, relativement similaires, permettent d'obtenir des matériaux purs et de bonne qualité cristalline.

En revanche, le mélange KMnO₄ + MnCl₂ + HCl à 25°C (milieu acide) utilisé par McKenzie (1971) et Golden et al. (1986) semble conduire, d'après la littérature, à un matériau de très faible cristallinité, et n'a donc pas été pris en compte.

2.1.2.2. Procédé sol-gel : réduction de Mn⁷⁺ par un sucre ou un acide organique

Le procédé sol-gel est une voie de synthèse particulière. Les mécanismes réactionnels mis en jeu sont moins intuitifs. Le permanganate de sodium ou potassium est réduit en milieu très basique. Deux réducteurs ont été proposés : le glucose (Ching et al., 1995; Ching et al., 1997a) ou l'acide fumarique ou maléique C₄H₄O₄ (Bach et al., 1991; Baffier et Bach, 1991; Bach et al., 1993; Bach et al., 1996).

Le synthèse selon le procédé sol-gel a lieu en quatre étapes (Figure 2.5). Tout d'abord un gel marron est réalisé en quelques minutes en mélangeant, sous forte agitation, une solution de permanganate de potassium ou sodium (50 mL – 0.38M) avec du glucose (20 mL – 1.4M). Puis une synérèse se met en place, avec expulsion de l'eau des pores du gel. Celui-ci est alors déshydraté à l'étuve à 110°C pendant une nuit : on obtient ce que l'on appelle un

« xérogel ». Enfin, le « caramel » sec obtenu est calciné à 400°C pendant deux heures pour obtenir un « soufflé » de cendres grises de birnessite.

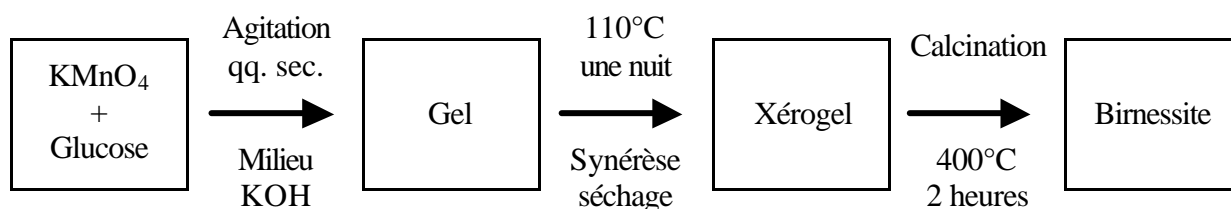


Figure 2.5 : Etapes de la synthèse de la birnessite selon le procédé sol-gel

Pour une synthèse à partir du permanganate de potassium, (Ching et Suib, 1997) rapportent l'importance du rapport des concentrations glucose / KMnO_4 . Seul un rapport de concentration élevé assure la formation d'une phase lamellaire, mais pas toujours pure. Dans le cas contraire, le matériau obtenu est un cryptomélane [2,2], ou une phase amorphe MnO_x . La synthèse sodique, au contraire, ne présente aucune sensibilité aux concentrations globales et relatives des solutions. Une agitation prolongée de la poudre obtenue dans de l'eau pure est cependant nécessaire afin de réhydrater totalement la birnessite, et supprimer la phase à 5.5Å.

La réduction par l'acide fumarique conduit à un gel flocculant qui, après l'étape de séchage, donne un matériau noir extrêmement dur. Le broyage nécessaire de ces grains est fatal pour la qualité cristalline, rendant impossible toute étude structurale.

2.1.2.3. Synthèse en conditions hydrothermales douces

La birnessite peut être synthétisée selon le protocole de (Chen et al., 1996a) par décomposition d'une solution de permanganate de sodium ou de potassium (50 mL – 0.5M) en milieu acide (5 gouttes de HNO_3 4M), en conditions hydrothermales douces. La solution est placée dans un réacteur (bombe Paar 250 mL), à l'étuve à 170°C pendant 4 jours. La faible quantité de matière obtenue (< 1g) est limitée par la capacité des réacteurs.

2.1.2.4. Synthèse très haute température

Un protocole de synthèse de la birnessite à très haute température a été proposé par (Kim et al., 1999). Une poudre de permanganate de potassium KMnO_4 , finement broyée (< 50 μm) est décomposée à 800 ou 1000°C, à l'état solide, en atmosphère non contrôlée.

Des échantillons ont été synthétisés à des températures variant entre 200 et 1000°C. La durée du palier à la température de la pyrolyse, en général 5h, ne semble pas avoir une grande influence. Les rampes de température ont été fixées à 1°C/min à la montée, comme pour le refroidissement (Figure 2.6a). La "trempe" à l'air, réalisée en laissant l'échantillon refroidir dans le four éteint fermé, sans contrôle de température, donne des échantillons d'aussi bonne qualité cristalline que ceux obtenus après un refroidissement contrôlé à 1°C/min. Remarquons au passage que notre four Nabertherm® permet de contrôler que la température ne décroît pas plus rapidement que la vitesse souhaitée, ici 1°C/min, en compensant les pertes thermiques. Cependant, en dessous de 100-200°C, ces pertes sont inférieures à 1°C/min, et donc le refroidissement n'est plus linéaire, comme le montre la Figure 2.6a.

Nous avons aussi modifié le degré d'oxydation moyen du manganèse au départ, en mélangeant la poudre de KMnO_4 avec d'autres oxydes de manganèse comme MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 , en gardant le rapport $\text{K/Mn} = 0.5$ (Kim et al., 1999).

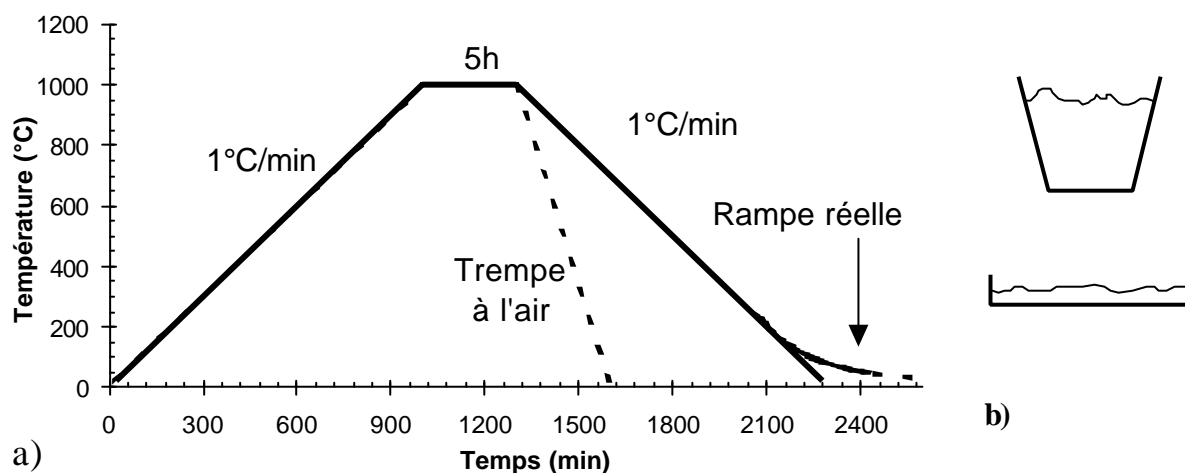


Figure 2.6 : Synthèse de la birnessite haute-température. (a) Rampes de chauffe et (b) forme des creusets de porcelaine utilisés

Enfin, nous avons étudié l'influence de la forme du creuset utilisé (creuset creux ou plat – Figure 2.6b). L'idée était d'augmenter l'homogénéité des conditions physico-chimiques dans tout l'échantillon, et de diminuer les effets de surface et de "bulk". En effet, si l'on utilise un creuset classique, de forme creuse, les grains de KMnO_4 à la surface de la poudre, ceux en contact avec le creuset de porcelaine, et ceux situés à l'intérieur, ne perçoivent pas le même environnement (température et oxygénation). L'hétérogénéité des conditions de cristallisation

lors du refroidissement est d'autant plus importante que le rapport surface/volume de matière est faible et a une incidence sérieuse sur la structure du matériau obtenu.

La qualité cristalline de l'échantillon dépend non seulement de la température de la pyrolyse mais surtout de la forme du creuset utilisé dont la forme s'est avérée être un facteur déterminant (cf. chapitre 9). Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant une très fine couche (125 mg/cm^2) de poudre de KMnO_4 finement broyée ($< 50 \mu\text{m}$) dans un creuset plat.

2.1.2.5. Autres protocoles disponibles dans la littérature

Une variante de la synthèse à très haute température (Kim et al., 2000), apparue tardivement, n'a pas été testée. Le procédé est similaire, seul le mélange réactif initial constitué de MnO , LiOH et KNO_3 diffère. Les résultats tirés de la littérature seront discutés dans les chapitres 9 et 10.

D'autres protocoles n'ont pas été essayés, faute d'équipement (synthèse sous très haute pression (Endo et al., 1974; Hirano, 1984) par exemple), ou lorsque le produit final semblait, d'après les données de la littérature, trop mal cristallisé et donc inadapté à toute étude cristallographique ultérieure (synthèse acide dans HCl bouillant (McKenzie, 1971; Golden et al., 1986)).

2.1.3. Echanges cationiques à haut pH

Les échantillons (birnessites ou busérites) sont placés dans des solutions salines molaires du cation choisi, chlorées ou nitrées selon le sel utilisé lors de la synthèse initiale. Les suspensions sont mises à agiter pour trois cycles de 24 heures minimum, la suspension étant centrifugée ou filtrée à la fin de chaque cycle et remise dans une solution saline fraîchement préparée. Après trois cycles d'échange, la suspension est soigneusement lavée, afin d'enlever tout le sel, puis lyophilisée pour analyse XRD. Une analyse par ICP-AES permet de mesurer la quantité de chaque cation, afin mesurer l'importance de l'échange cationique.

2.1.4. Equilibres à bas-pH

L'équilibre à bas pH (pH4) des échantillons de birnessite a été réalisé selon le

protocole de Silvester et al. (1997). Les expériences ont été menées dans des réacteurs en verre fermés, à l'abri de la lumière, thermostatés à 25°C par une circulation d'eau froide, dans une force ionique constante en milieu aqueux saturé en argon. L'ensemble des solutions utilisées a été préparé après de l'eau ultra pure bouillie et dégazée sous argon.

La suspension est tout d'abord dispersée dans le milieu contenant la force ionique, sans ajustement de pH (pH initial : environ 8.5). Après une nuit d'équilibre, sous argon, le pH est ajusté et contrôlé à la valeur désirée (pH 4) par addition de gouttes d'acide chlorhydrique HCl 0.2 mol/L, en utilisant un banc de titration automatique Dosimat/Impulsomat Metrohm (Figure 2.7). La valeur de pH désirée est atteinte en quelques minutes seulement, la consommation de proton ultérieure restant faible. Après une nuit d'équilibre, la suspension est filtrée, et lavée rapidement pour enlever l'excès de chlore, afin d'enregistrer un diffractogramme de rayons X sans contribution de sel de chlore.

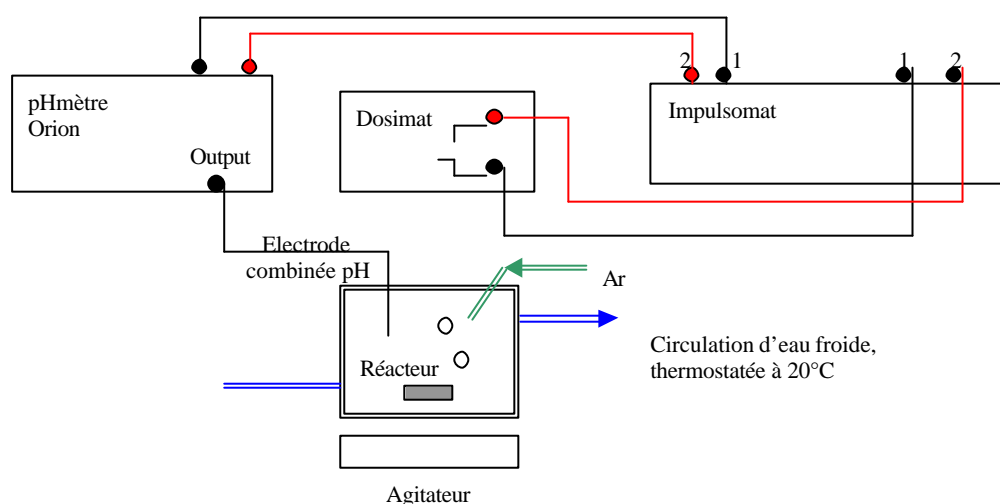


Figure 2.7 : schéma du montage pour l'équilibre à bas pH de la busérite

2.2. Caractérisation chimique et thermique

Les analyses chimiques et thermiques des différents échantillons synthétisés ont pour objectif de déterminer leurs formules chimiques et structurales afin de mieux contraindre les modèles structuraux lors de l'étude cristallographique.

2.2.1. Caractérisation chimique

2.2.1.1. Analyses chimiques par ICP-AES

Les analyses de la teneur totale en cation Mn et cations alcalins ou alcalino-terreux A ont été réalisées par spectroscopie d'émission atomique par plasma inductif induit (ICP-AES – Perkin Elmer Optima 3300DV) après dissolution réductrice de 8 mg environ de birnessite dans 200 mL d'une matrice 1% HNO₃ / 0.1% NH₃OHCl.

Les gammes d'étalons utilisées sont données dans la Table 2.2. Le taux de confiance, déterminé à partir de test de reproductibilité et répétabilité, est de 5%. L'analyse de Ba²⁺ et Cs⁺ est plus délicate. La forte émission du baryum sature rapidement les détecteurs et nécessite de fortes dilutions (0.5 ppm de Ba²⁺ pour 10 ppm de Mn) tandis que Cs⁺ n'est pas détecté en dessous de 30 ppm.

Les concentrations massiques (en ppm = mg/L) des cations interfoliaires A, et du manganèse total (réduit en Mn²⁺) sont mesurés en même temps dans la même solution. Ceci nous permet d'en déduire le rapport massique, puis molaire A/Mn, qui est la seule valeur qui nous intéresse en fait pour déterminer la formule chimique de l'échantillon. De ce fait, on s'affranchit de toute erreur sur la pesée de l'échantillon et sur la dilution lors de la préparation de la solution à analyser. De plus, il n'est pas nécessaire de calculer les concentrations molaires de chacun des cations A et Mn dans la solution, qui nécessiterait de connaître la masse molaire, ignorée.

	Elément	Concentration des standards (ppm)			
Gamme1	Mn	5	10	25	40
	Na, K, Ca, Sr, Mg	0.5	1.0	2.5	4.0
Gamme 2	Mn	0.3	0.6	1.2	1.8
	Li, Ba	0.1	0.2	0.4	0.6
Gamme3	Cs	15	20	30	40

Table 2.2 : Concentration des gammes de standards utilisées pour les analyses chimiques par ICP-AES

2.2.1.2. Degré d'oxydation moyen du manganèse

Les analyses chimiques par ICP ne permettent pas de connaître le rapport précis O/Mn, que l'on peut obtenir en déterminant le degré d'oxydation moyen du manganèse. De

plus, afin d'établir la formule structurale de chaque échantillon, il est nécessaire d'avoir accès à la spéciation du manganèse, c'est-à-dire de connaître sous quelle forme (Mn^{2+} , Mn^{3+} et/ou Mn^{4+}) se trouvent les cations de manganèse.

a) Les différentes méthodes de titration

Trois méthodes différentes sont couramment utilisées déterminer le degré d'oxydation moyen du manganèse dans les feuillets de birnessite :

- la titration iodométrique (Murray et al., 1984; Shen et al., 1993; Ching et al., 1997a)
- la titration par l'oxalate de sodium (Freeman et Chapman, 1971; Charenton, 1984; Silvester et al., 1997) ou de l'acide oxalique (Feng et al., 1992)
- la titration potentiométrique à l'aide du pyrophosphate de sodium (Jeffery et al., 1989 ; Kim et al., 1999).

Toutes trois ont été testées et comparées afin de déterminer les avantages et les inconvénients de chacune. Les deux premières méthodes présentent plusieurs inconvénients majeurs qui affectent la précision des résultats : les concentrations des solutions et la masse des birnessite analysée doivent être connue avec précision ; la quantité de Mn^{2+} doit être analysée par une autre technique (ICP ou spectroscopie UV-visible) nécessitant de fortes dilutions ; et l'emploi de l'oxalate de sodium est délicat. Les protocoles détaillés sont donnés dans l'annexe A.

D'autres techniques, comme la mesure du seuil d'absorption XANES ou la perte d'énergie (EELS), peuvent aussi être utilisées mais nécessitent encore quelques développements.

b) Détermination du degré d'oxydation moyen du manganèse par potentiométrie

Le point remarquable de ce protocole de titration est que l'on s'affranchit des mesures des concentrations et volumes des solutions de sel de Mohr ainsi que de la concentration de la solution de permanganate de potassium utilisée pour les titrations. La détermination de la quantité de Mn^{2+} formé lors de la réduction de la birnessite par le Fe^{2+} ne nécessite ni l'utilisation de techniques aussi imprécises que l'ICP ou la spectroscopie UV-visible, ni même de dilution. Les seules sources d'erreur proviennent de la reproductibilité du volume de sel de Mohr utilisé dans les deux premières étapes, et des mesures de volume de permanganate versé

jusqu'à la zone de virage déterminée par colorimétrie (V_0 et V_1) ou par potentiométrie (V_2). C'est donc cette méthode que nous avons adoptée pour déterminer le degré d'oxydation moyen du manganèse dans nos échantillons.

2.2.2. Analyses thermiques : ATD-ATG

Les analyses thermiques différentielles (ATD) et thermogravimétriques (ATG) couplées ont été réalisées au laboratoire HYDRASA (HYDrogéologie, Argiles, Sols et Altérations) de l'Université de Poitiers sur un NETZSCH Simultan. Thermal Analyser STA 409 EP. Les données de ATD-TG couplées, enregistrées dans l'intervalle de température 20°C-1100°C, avec une vitesse de 10°C/min, permettent de suivre l'évolution de la structure en fonction de la température et de déterminer la quantité d'eau structurale de chaque variété de birnessite. L'ensemble des données peut être consulté dans l'annexe B.

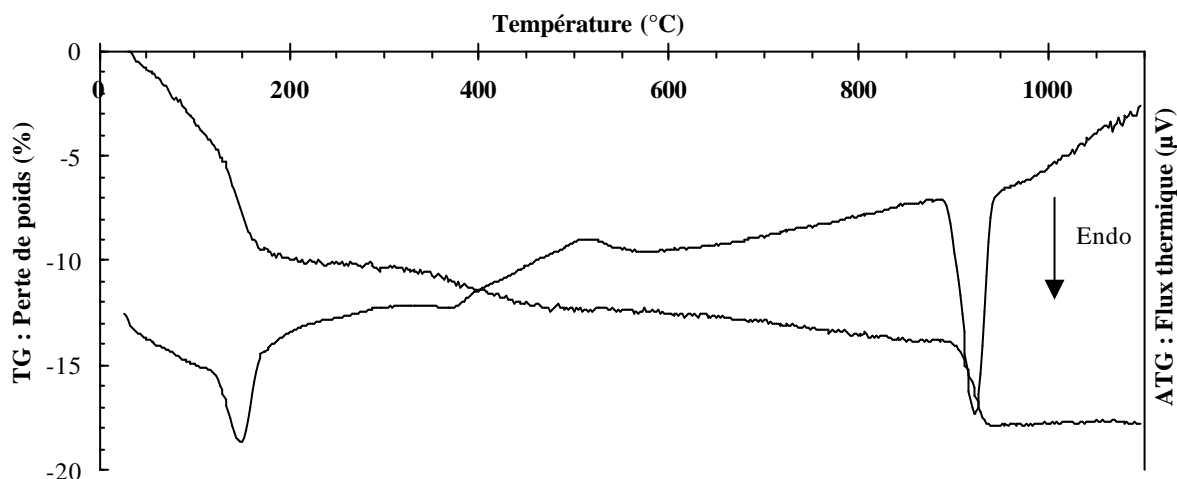


Figure 2.8 : Exemple de courbe ATD-TG pour la birnessite

Les deux premiers pics, endothermiques, présents sur les courbes d'ATD, correspondent à la déshydratation de la birnessite : d'une part l'évaporation de l'eau adsorbée en surface des grains, et d'autre part la perte de l'eau structurale située entre les feuillets, vers 80°C et 140°C respectivement pour l'exemple présenté Figure 2.8. Ces deux pics se matérialisent par deux changements de pente visibles à ces températures sur la courbe de thermogravimétrie (ATG), corrigée de la poussée d'Archimède. La détermination de la

quantité d'eau interfoliaire se fait par l'estimation de la perte de poids pendant l'étape de déshydratation, corrigée de la déshydratation initiale par évaporation de l'eau de surface. Le 3^e pic, exothermique, au alentours de 350°C, correspond à la perte de poids liée à une réaction de déprotonation ($2 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$). Enfin le dernier pic, endothermique, correspond à la fusion de l'échantillon. La présence d'éventuels pics entre 400°C et 800-1000°C est liée aux changements de phases à l'état solide que subit l'échantillon.

Soit $\text{AyMnO}_w \cdot z\text{H}_2\text{O}$ la formule chimique de la birnessite ABi, où $y = \text{A/Mn}$ est le rapport atomique déterminé par ICP, $w = (2x + y) / 2$ où $2x$ est le degré d'oxudation moyen mesuré pour le manganèse et $p(\%)$ la perte de poids subie par l'échantillon chauffé correspondant à la perte de l'eau structurale vers 150-180°C.

Alors :

$$p(\%) = \frac{z \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{birnessite}) + z \cdot M(\text{H}_2\text{O})} \quad \text{soit} \quad z = \frac{p}{1-p} \cdot \frac{M(\text{birnessite})}{M(\text{H}_2\text{O})} \quad \text{Eq. (2.1)}$$

où $M(\text{birnessite}) = y M_K + M_{\text{Mn}} + w M_{\text{O}}$ est la masse molaire de la birnessite déshydratée, et $M(\text{H}_2\text{O})$ celle de l'eau.

2.2.3. Formule structurale de la birnessite

Jusque là nous avons déterminé la **formule chimique** $\text{AyMn}(\text{O},\text{OH})_w \cdot z\text{H}_2\text{O}$ de la birnessite. La connaissance de la **formule structurale** nécessite de déterminer la **spéciation du manganèse**. Celle-ci peut être obtenue en écrivant le système d'équations suivant, où $u = [\text{Mn}^{3+}]$, $v = [\text{Mn}^{4+}]$ et $n = [\text{Mn}^{2+}]$:

$$\begin{aligned} w &= (2x + y) / 2 && (\text{électro-neutralité}) \\ lac &= w/2 - 1 && (\text{taux de lacunes foliaires}) \\ n + u + v &= 1 && \\ 2n + 3u + 4v &= 2x && (\text{degré d'oxydation moyen du manganèse}) \\ y &= 4 lac + 2n + u && (\text{compensation du déficit de charge foliaire}) \end{aligned} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Le système est sous-déterminé :

$$\text{Mn}^{3+} = u = 4 - 2x - 2n$$

$$\begin{aligned} \text{Mn}^{4+} &= v = 2x - 3 + n \\ \text{Mn}^{2+} &= n \end{aligned} \quad \text{Eq. 2.3}$$

Supposons que tout le manganèse est présent sous l'état Mn^{3+} et Mn^{4+} , c'est-à-dire qu'il n'y a pas de quantité significative de cations Mn sous la forme Mn^{2+} dans les feuillets : cette hypothèse est raisonnable du fait du rayon ionique de Mn^{2+} beaucoup plus gros que celui de Mn^{4+} : ce cation devrait sortir du feuillet afin de ne pas entraîner une déformation locale du feuillet trop importante, énergétiquement défavorable. La présence de Mn^{2+} au-dessus/dessous des feuillets est quant à elle limitée par la plus grande solubilité de cet état de valence. Nous sommes alors en mesure de calculer la spéciation du manganèse dans le feuillet, c'est-à-dire le rapport $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, et de proposer une formule structurale pour chacune des variétés de birnessite :

$$K_{2y/w}^+ \left(\text{Mn}_{(2x-3)2/w}^{4+} \text{Mn}_{(4-2x)2/w}^{3+} \right)_{1-2/w} \text{O}_{2 \cdot z'} \cdot z' \text{H}_2\text{O} \quad \text{Eq. 2.4}$$

Jusque là nous avons supposé que tout le manganèse était localisé dans le feuillet. La migration des cations Mn^{3+} dans l'espace interfoliaire augmente le nombre de sites vacants dans le feuillet. Le déficit de charge supplémentaire est compensé par la présence de groupements hydroxyles, mise en évidence par un pic additionnel vers 350°C dans la courbe de DSC, correspondant à la réaction de déprotonation (difficile cependant à quantifier). La formule structurale devient :

$$K_{2y/w}^+ \left(\text{Mn}_{(2x-3)2/w}^{4+} \text{Mn}_{(4-2x)2/w}^{3+} \right)_{1-2/w} (\text{O}, \text{OH}^-)_{2 \cdot z'} \cdot z' (\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-) \quad \text{Eq. 2.5}$$

2.3. Caractérisation morphologique et structurale

2.3.1. Microscopie électronique à balayage

La morphologie des particules des différents échantillons de birnessite a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB), sur le JEOL JSM 6320F du laboratoire CRMC2 – Marseille, et sur le JEOL JSM 40A du laboratoire de Cristallographie – Grenoble.

Les échantillons ont été préparés sous la forme de dépôts de poudre recouverts d'une fine couche d'or, permet un meilleur écoulement des charges (annexe C).

2.3.2. Caractérisation structurale par diffraction X

La diffraction des rayons X sur poudre est une technique largement utilisée en Sciences de la Terre pour identifier les espèces minérales présentes dans un échantillon de sol naturel. Dans le cas d'échantillons purs, elle permet de déterminer la structure cristallographique du composé.

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre ont été enregistrés sur un diffractomètre Bruker D5000, possédant une radiation au cuivre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54062 \text{ \AA}$) et muni d'un détecteur solide Kevex diode Li(Si) résolu en énergie. La radiation du cuivre a été choisie afin de s'affranchir de la fluorescence du manganèse. Le détail de la préparation des échantillons et des paramètres d'acquisitions des données est fourni dans l'annexe B2. Etant donné la place majeure accordée à cette technique de caractérisation structurale, les aspects théoriques de la diffraction seront détaillés dans le chapitre suivant spécialement dédié à ce propos.

2.3.3. Microscopie Electronique en Transmission

Des données complémentaires ont été acquises par microscopie électronique en transmission, en mode diffraction et en mode imagerie haute-résolution, sur le microscope JEOL 2000fx (200kV) du laboratoire CRMC2 – Marseille, ainsi que sur le microscope Philips CM300 Super Twin (300kV) du laboratoire de Cristallographie – Grenoble, équipés d'une cathode LaB_6 et d'un porte-échantillon double tilt.

Les échantillons ont été réalisés par dépôt-goutte de particules sur des grilles de cuivre carbonées de 3 mm de diamètre. Une description plus détaillée est proposée en annexe.

2.4. Bilan : ce qu'il faut retenir

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit en détail les protocoles de synthèse des échantillons étudiés dans ce travail. Nous avons exposé plus brièvement les techniques de

caractérisation chimique, morphologique et structurale. Pour plus de détail le lecteur pourra se reporter aux annexes A et B consacrées aux caractérisations chimiques et thermiques (protocoles de spéciation du manganèse, et données ATD-TG) et à l'annexe C pour les caractérisations physiques (MEB, DRX, et TEM).

Le chapitre 3 passera en revue l'ensemble des notions théoriques de la diffraction dont nous aurons besoin pour comprendre les résultats des études structurales présentés dans la deuxième partie du manuscrit (chapitres 4 à 10).

CHAPITRE 3 : Diffraction des rayons X et des électrons

Etant donné l'importance essentielle de la diffraction des rayons X dans ce travail, il nous a paru nécessaire de consacrer un chapitre particulier à cette technique de caractérisation structurale. Un rappel des notions basiques précèdera l'introduction de notions plus complexes, comme les fautes d'empilement ou l'interstratification de différents types de feuillets, notions nécessaires pour décrire les minéraux lamellaires qui contiennent le plus souvent ce type de défauts. Nous décrirons également les méthodes utilisées pour exploiter les données de diffraction des électrons.

3.1. Diffraction des rayons X

3.1.1. *Description d'un cristal*

Un cristal est un solide caractérisé par la répétition périodique d'un motif composé d'atomes dans les trois directions de l'espace x , y et z . La seule donnée de la brique élémentaire appelée *maille élémentaire* et du *motif* de base (c'est-à-dire la position et la nature des atomes dans cette maille) suffit à définir le cristal tout entier.

3.1.1.1. *espace direct et espace réciproque*

L'espace physique ou espace réel est appelé *espace direct*. Le *réseau direct*, qui traduit la périodicité du cristal, est défini par l'ensemble des points $n = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, où u , v et w sont des nombres entiers et \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} les trois vecteurs de base définissant la maille élémentaire. Les angles entre ces vecteurs sont $\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$, $\beta = (\vec{a}, \vec{c})$ et $\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$. Dans la suite de ce manuscrit, les vecteurs de base seront simplement notés a , b et c .

Le **réseau réciproque** est la transformée de Fourier du réseau direct. C'est l'espace de la diffraction. Les vecteurs unitaires du réseau réciproques sont notés a^* , b^* et c^* , formant les angles $a^* = (b^*, c^*)$, $b^* = (c^*, a^*)$ et $g^* = (a^*, b^*)$.

Les vecteurs de base des réseaux directs et réciproques sont liés par plusieurs relations. L'axe a^* est perpendiculaire au plan (b, c) , de même $b^* \perp (a, c)$ et $c^* \perp (a, b)$, quelque soit la symétrie du cristal et leur norme peut être calculée à partir de la relation générale :

$$\vec{a}^* = \frac{Cte}{V} (\vec{b} \wedge \vec{c}), \text{ et relations circulaires} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Cte est une constante qui vaut 2π en physique du solide, et 1 en cristallographie ; V est le volume de la maille élémentaire défini par la relation générale donnée plus loin (Eq. 3.5).

De la même manière, les angles entre les vecteurs du réseau réciproques se déduisent de ceux du réseau direct par les relations :

$$\cos a^* = \frac{\cos b \cos g - \cos a}{\sin b \sin g} \text{ et relations circulaires} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Ces relations un peu complexes dans le cas général peuvent être simplifiées en fonction des symétries du cristal (Table 3.1). Elles sont utilisées pour la détermination des paramètres de maille à partir des clichés de diffraction des électrons (chapitre 6).

3.1.1.2. Les indices de Miller – plans réticulaires

Les plans réticulaires, passant par trois nœuds non colinéaires du réseau direct sont définis par l'équation $hx + ky + \ell z = t$ et coupent les trois axes a , b et c en $x = t/h$, $y = t/k$ et $z = t/\ell$ (Figure 3.6), respectivement, où h , k et ℓ sont trois nombres entiers premiers entre eux appelés **indices de Miller**. Nous reviendrons sur l'importance de ces indices hkl au § 3.2.

3.1.1.3. Systèmes cristallins et les réseaux de Bravais

La notion de **groupe d'espace** ne sera guère utilisée dans ce travail, du fait d'une part qu'on a préféré utilisé systématiquement un repère d'axes orthogonaux dans le plan des feuillets et, d'autre part, parce que cette notion est difficilement applicable stricto-sensu aux cristaux défectueux, contenant par exemple des fautes d'empilement (§ 3.3).

La birnessite peut cristalliser dans différents groupes d'espace (§ 4.1). Il existe 7 classes de Laue définies par des métriques différentes du réseau direct (Table 3.1) et 14 réseaux de Bravais selon que la maille élémentaire est simple (P), centrée (I), faces centrées (F), ou base centrée (A, B ou C pour les faces bc , ac et ab , respectivement). R désigne le seul mode possible pour les systèmes rhomboédriques : les modes P, I et C peuvent être ramenés au mode R en définissant une maille plus petite. Il est cependant commode d'utiliser une maille « multiple » plus grande que la maille élémentaire, pour laquelle $g = 90^\circ$ par exemple.

Système cristallin	Métrique du réseau	Réseau de Bravais
Triclinique	$a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P
Monoclinique	$a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $\beta > 90^\circ$	P, C
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C (A, B), I, F
Trigonal (Rhomboédrique)	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R
Tétragonal	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Hexagonal	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	P
Cubique	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F

Table 3.1 : Les 7 classes de Laue, et les 14 réseaux de Bravais associés

3.1.2. Application aux minéraux lamellaires

3.1.2.1. Projections 2D de la structure : convention pour les schémas

Les structures des échantillons seront souvent représentées selon des projections 2D, afin de mieux visualiser les sites atomiques possibles. Si l'on considère la représentation 3D des octaèdres MnO_6 constituant les feuillets (Figure 3.1a), les atomes d'oxygène repérés par des gros disques noirs appartiennent au même plan perpendiculaire à l'axe b ($y = 0$), tandis qu'en blanc sont représentés ceux situés à l'avant ou à l'arrière de ce plan ($y = \pm 1/2$).

a) Projection selon b

La même convention est utilisée pour les représentations de la structure en projection selon l'axe b (Figure 3.1b), pour lesquelles les disques noirs représentent les atomes situés dans le plan de la feuille (grands disques pour l'oxygène, disques plus petits pour le manganèse) tandis que les disques blancs représentent ceux situés à l'avant ou à l'arrière du plan de la feuille.

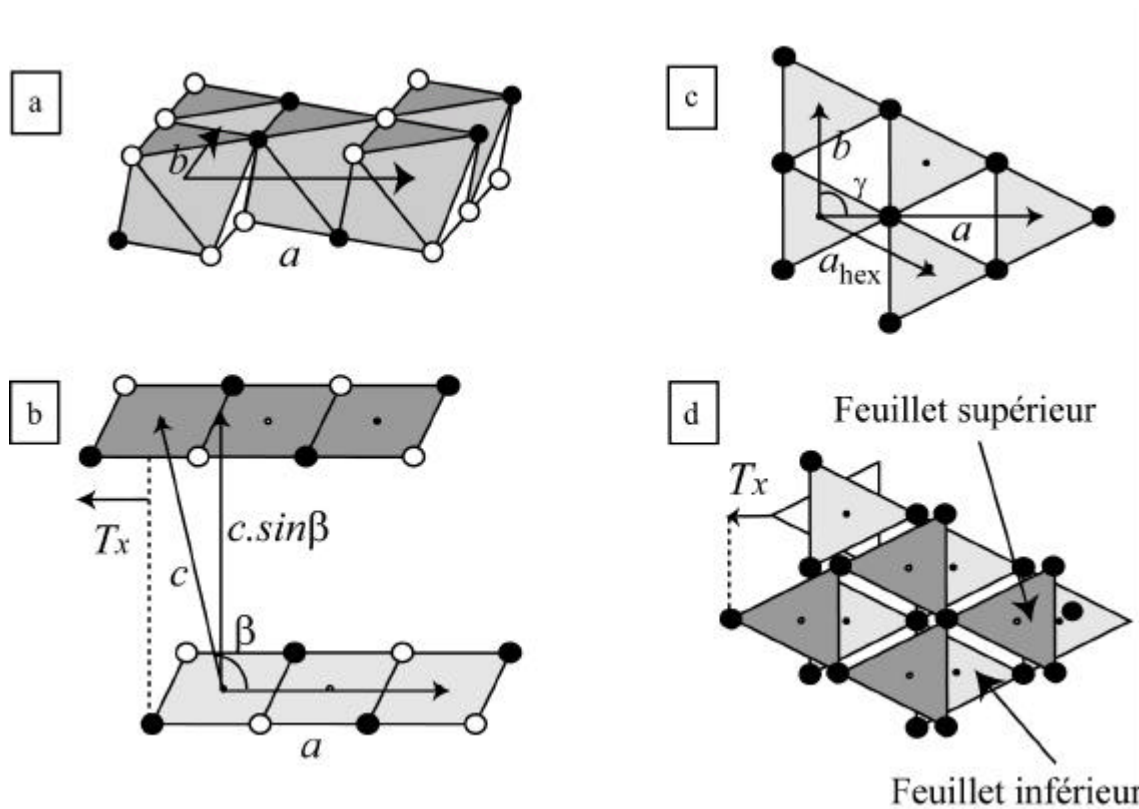


Figure 3.1 : Représentations schématiques de la structure de la birnessite. (a) vue 3D de la couche octaédrique, (a) projection 2D selon l'axe b , (b) projection sur le plan ab et (d) représentation de l'espace interfoliaire en projection sur le plan ab

b) Représentation du feuillet en projection sur le plan ab

La projection sur le plan ab des feuillets se présente sous la forme d'un réseau hexagonal ou pseudo-hexagonal d'atomes d'oxygène définissant les faces triangulaires supérieures et inférieures des octaèdres MnO_6 . (faces gris foncé de la Figure 3.1a). La signification des couleurs des symboles est différente de celle définie précédemment. Pour cette projection (Figure 3.1c), les atomes d'oxygène sont tous représentés par de gros disques noirs, sauf mention spéciale, par exemple § 8.7. Sur la Figure 3.1c, les faces supérieures des octaèdres MnO_6 sont grisées, tandis que les faces inférieures, et les atomes d'oxygène les définissant, sont omises afin de ne pas surcharger le schéma. Les cations de manganèse (petits disques noirs), également arrangés selon un réseau 2D hexagonal, occupent le centre des faces grisées. Ces conventions sont la base de la représentation de l'espace interfoliaire en projection sur le plan ab .

c) Projection de l'espace interfoliaire sur le plan *ab*

Cette projection est indispensable pour déterminer les sites possibles que peuvent occuper le cation interfoliaire. Pour cela nous avons représenté la surface supérieure des octaèdres MnO_6 constituant le feuillet inférieur (en gris clair), et la face inférieure (en gris foncé) des octaèdres MnO_6 constituant le feuillet supérieur (Figure 3.1d). Ces deux surfaces constituent les plans d'atomes d'oxygène des surfaces bordant l'espace interfoliaire.

3.1.2.2. Choix des axes cristallographiques

Deux systèmes d'axes sont possibles dans le plan *ab* de feuillets idéaux : orthogonal ($g = 90^\circ$) ou hexagonal ($g = 120^\circ$ – Figure 3.1c). Il est important de noter cependant, pour éviter toute confusion du lecteur, que la convention des vecteurs d'axes *a* et *b* hexagonaux pour les phyllomanganates est, pour des raisons historiques, l'opposée de celle utilisée par les Tables Internationales de Cristallographie (1987), et pour l'ensemble des minéraux argileux : $x \ll y$ et $z \ll -z$. Il s'ensuit que, pour les phyllomanganates, les vecteurs orthogonaux sont définis par rapport aux vecteurs hexagonaux selon $a_{\text{ort}} = a_{\text{hex}}\sqrt{3}$ et $b_{\text{ort}} = b_{\text{hex}}$. Dans la suite de ce travail, nous avons préféré décrire les structures dans un système d'axes orthogonaux, quelle que soit la symétrie réelle du feuillet. Lorsque $a_{\text{ort}} = b_{\text{hex}}\sqrt{3}$, les coordonnées *xy* des positions atomiques peuvent être converties d'un système d'axes à l'autre à l'aide de relations simples :

$$\begin{aligned} x_{\text{ort}} &= x_{\text{hex}}/2 \quad \text{et} \quad y_{\text{ort}} = y_{\text{hex}} - x_{\text{hex}}/2 \\ x_{\text{hex}} &= 2 x_{\text{ort}} \quad \text{et} \quad y_{\text{hex}} = y_{\text{ort}} + x_{\text{ort}} \end{aligned} \quad \text{Eq. 3.3}$$

Pour les groupes centrosymétriques, l'origine du réseau est en général choisie sur le centre d'inversion. Cependant, pour le groupe d'espace $R\bar{3}m$, pour lequel le centre de d'inversion coïncide avec un site interfoliaire, nous avons préféré définir l'origine sur un atome de manganèse du feuillet.

3.1.2.3. Empilement compact

Si l'on assimile les atomes composant les feuillets à des sphères, l'empilement compact de ces sphères peut se faire selon deux schémas : ABAB... (arrangement *hexagonal*

compact) ou ABC... (arrangement *cubique faces centrées*). Remarquons qu'il n'existe pas de 4^e site D.

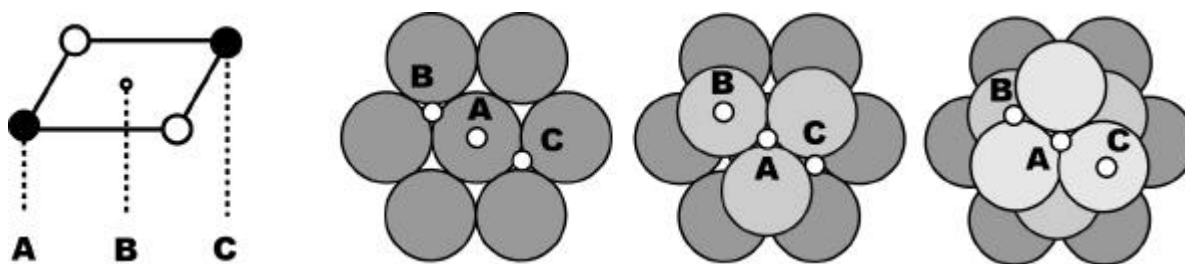


Figure 3.2 : Octaèdre MnO_6 et empilements de sphères compacts ABC

Considérons maintenant les octaèdres MnO_6 constituant les feuillets de la birnessite. Les atomes d'oxygène, ainsi que les cations de manganèse, forment des réseaux 2D pseudo-hexagonaux. Si l'on suppose que les cations Mn occupent les sites B définis précédemment, alors les oxygènes des faces inférieures et supérieures des octaèdres occupent les sites A et C, respectivement (Figure 3.2), formant ainsi un empilement hexagonal compact ABC.

Le deuxième feuillet peut être empilé par rapport au 1^{er} feuillet selon plusieurs schémas possibles. La donnée des *séquences d'empilement compact* (succession des sites ABC) permet d'identifier de façon univoque la séquence d'empilement des feuillets, les éventuelles translations et les positions interfoliaires. Pour plus de commodité, et de clarté dans la description des séquences, les positions possibles des atomes d'oxygène seront notées A, B, C, tandis celles occupées par les cations de manganèse seront notées a, b, c. Les lettres a', b' et c' désigneront les sites des cations interfoliaires.

La Figure 3.3 représente quatre séquences d'empilements compacts parmi les plus courantes pour ces oxydes. D'autres séquences, ou combinaisons de fragments de ces séquences (associant translations et rotations), peuvent également exister. Lorsque les sites situés de part et d'autre de l'espace interfoliaire sont identiques (ex. $AbC CaB \dots$), les atomes $\text{O}_{\text{feuillet}}$ définissent une cavité prismatique à base triangulaire, tandis que lorsque les $\text{O}_{\text{feuillet}}$ occupent des sites différents (ex. $AbC BcA \dots$), ceux-ci forment une cavité octaédrique. Cependant il faut remarquer que la nature de la cavité ne présume pas toujours de la coordination du cation interfoliaire qui peut être octaédrique, tétraédrique ou prismatique.

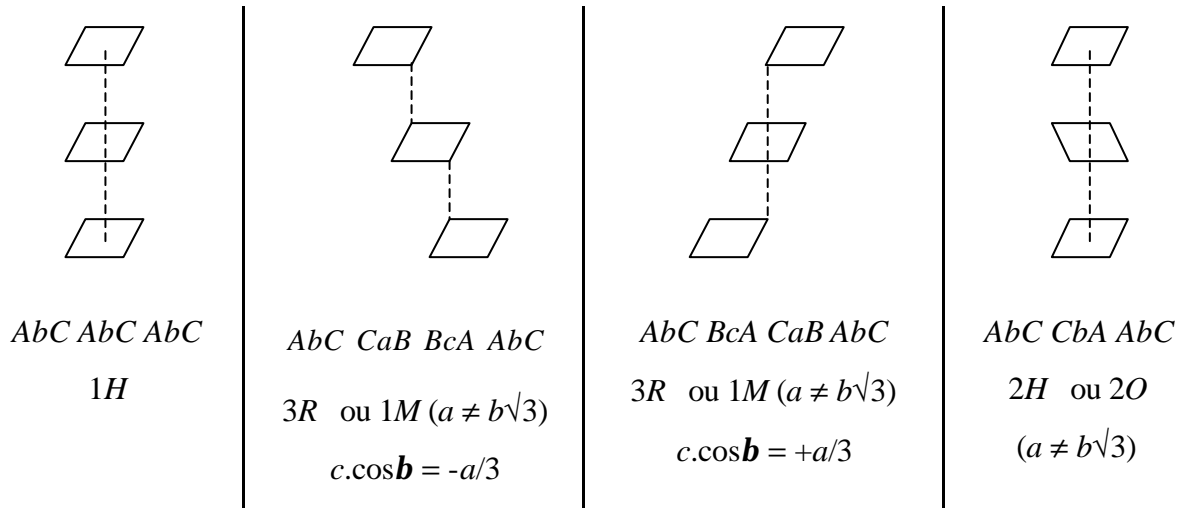


Figure 3.3 : Principales séquences d'empilement pour les phyllomanganates

La pluralité des séquences d'empilement possibles, conservant une structure de l'espace interfoliaire et des distances interatomiques similaires, est à la base de l'existence de polytypes contenant les mêmes feuillets empilés selon des arrangements différents (ex : le mica). Un polytype peut être décrit par sa séquence d'empilement ou par les translations entre deux feuillets successifs (et/ou leurs différentes orientations azimutales). Leur nomenclature, utilisée sur la Figure 3.3, sera développée au chapitre suivant.

3.1.3. Structure cristallographique globale des oxydes de manganèse

3.1.3.1. Les oxydes de manganèse lamellaires : extinctions systématiques

Les échantillons de birnessite étudiés au cours de ce travail cristallisent dans les groupes d'espace tricliniques, monocliniques, rhomboédriques ou hexagonaux. Il est cependant possible pour chacun d'eux de définir une maille orthogonale base centrée C dans le plan ab des feuillets ($g = 90^\circ$). Cette symétrie supplémentaire conduit à une extinction systématique des réflexions $hk\ell$ pour lesquelles la relation suivante est vérifiée :

$$h + k \neq 2n, \forall \ell \quad \text{où } n \text{ est entier} \quad \text{Eq. 3.4}$$

Dans la région angulaire 5° - 30° 2θ , on trouve les réflexions 00ℓ dites **basales**, correspondant aux distances interréticulaires caractéristiques du cristal les plus longues. Ce sont les réflexions les plus intenses des minéraux lamellaires ; elles ne contiennent que

l'information structurale dans la direction perpendiculaire au plan ab des feuillets. Dans la région angulaire 30° - 90° 2θ , les réflexions appartiennent à trois familles de raies hkl , correspondant chacune à six *bâtonnets* hk dans le réseau réciproque, équivalents ou quasi-équivalents : $20\ell/11\ell$, $31\ell/02\ell$ et $40\ell/22\ell$.

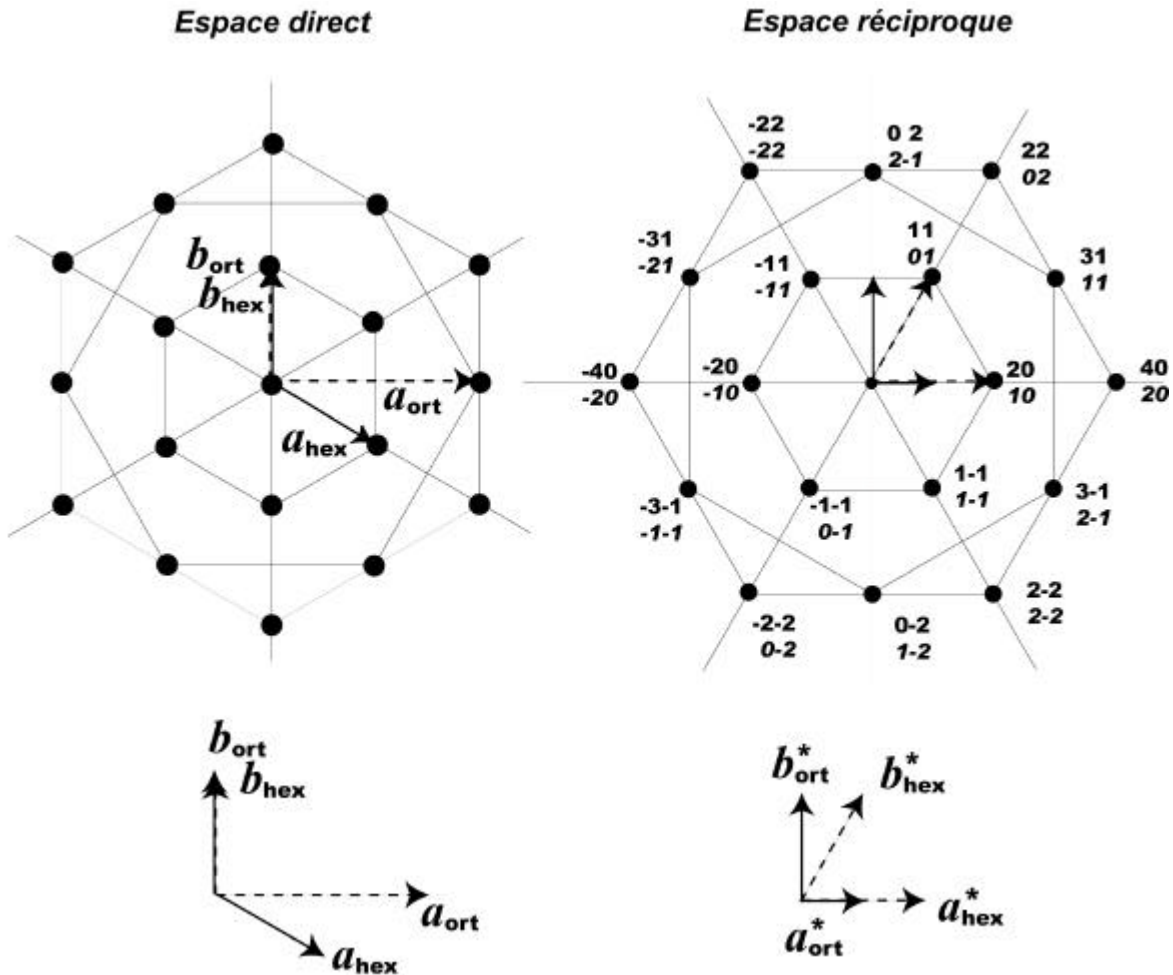


Figure 3.4 : Réseaux directs et réciproques : indices de Miller hk dans les systèmes d'axes hexagonaux et orthogonaux. Les indices en italiques correspondent à la description dans une base hexagonale

3.1.3.2. Distances inter-réticulaires – indexation

Les réflexions hkl correspondent à l'interférence constructive des ondes diffractées par les plans parallèles formant un angle 2θ avec le faisceau incident et distants de $d(hkl)$. Cette distance peut être exprimée en fonction des dimensions de la maille élémentaire et des

indices de Miller hkl . Pour une symétrie triclinique, l'expression générale de $d(hkl)$ peut s'écrire :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{a^2 b^2 c^2}{V^2} \left(\frac{h^2 \sin^2 \mathbf{a}}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \mathbf{b}}{b^2} + \frac{\ell^2 \sin^2 \mathbf{g}}{c^2} + \frac{2hk}{ab} S_1 + \frac{2k\ell}{bc} S_2 + \frac{2h\ell}{ac} S_3 \right) \quad \text{Eq. 3.5}$$

où $V^2 = (1 + 2 \cos \mathbf{a} \cos \mathbf{b} \cos \mathbf{g} - \cos^2 \mathbf{a} - \cos^2 \mathbf{b} - \cos^2 \mathbf{g})$, V étant le volume de la maille

et $S_1 = \cos \mathbf{a} \cos \mathbf{b} - \cos \mathbf{g}$, $S_2 = \cos \mathbf{b} \cos \mathbf{g} - \cos \mathbf{a}$, $S_3 = \cos \mathbf{g} \cos \mathbf{a} - \cos \mathbf{b}$

Pour une maille de symétrie monoclinique, avec $\mathbf{a} = \mathbf{g} = 90^\circ$, l'expression de $d(hkl)$ se simplifie :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{(a \sin \mathbf{b})^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{\ell^2}{(c \sin \mathbf{b})^2} - \frac{2k\ell \cos \mathbf{b}}{ac \sin^2 \mathbf{b}} \quad \text{Eq. 3.6}$$

3.2. Indexation des diffractogrammes X et élaboration des modèles structuraux

3.2.1. Principe de la diffraction X

Le principe de la diffraction des rayons X est relativement simple. L'échantillon, soumis au faisceau de rayons X, ré-émet de l'énergie dans toutes les directions de l'espace : c'est le rayonnement diffusé. Les ondes ré-émises par chaque atome interfèrent. Dans le cas de la matière cristallisée, les ondes émises dans certaines directions particulières de l'espace ont une différence de marche δ multiple de leur longueur d'onde λ . Elles interfèrent donc en phase et s'additionnent pour constituer le rayonnement cohérent ou diffracté. Ces directions particulières dépendent de la structure cristalline de l'échantillon, et vérifient la **loi de Bragg** (Figure 3.5a) :

$$2d \cdot \sin \theta = \delta = n\lambda \quad \text{Eq. 3.7}$$

où d est la distance inter-réticulaire, θ les angles d'incidence du faisceau de rayons X et d'émission du rayonnement diffracté, δ la différence de marche (ou de trajet optique) des rayons qui interfèrent, λ la longueur d'onde de la source de rayons X utilisée, et n un entier.

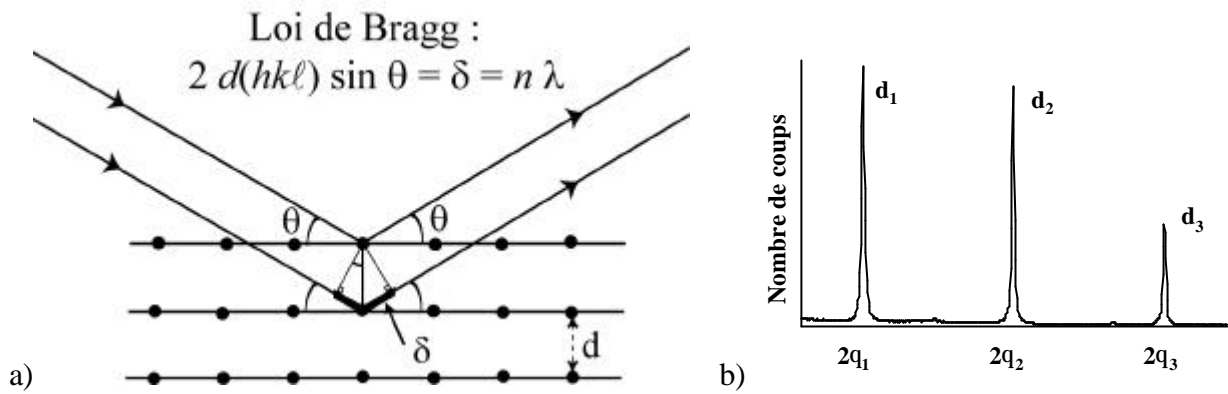


Figure 3.5: (a) La loi de Bragg (b) Diffractogramme des rayons X sur poudre

L'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence, appelé **diffractogrammes X**, se présente sous la forme d'une série de maxima pour les positions angulaires 2θ (Figure 3.5b). Ces positions sont reliées à des distances caractéristiques dans le cristal, selon la loi de Bragg (Eq. 3.7).

3.2.2. Indexation des diffractogrammes – paramètres de maille

La première étape du déchiffrement est l'identification de ces réflexions, appelée **indexation** des raies de diffraction à l'aide des indices de Miller $hk\ell$, qui consiste à associer une raie de diffraction avec une famille de plan du cristal. Pour un cristal défini par une maille abc , ces plans d'indices $hk\ell$, distants les uns des autres de $d(hk\ell)$, coupent les axes a , b et c en $x = 1/h$, $y = 1/k$ et $z = 1/\ell$, respectivement. La Figure 3.6 illustre par exemple les plans 201 et 020 définis dans une maille orthorhombique abc .

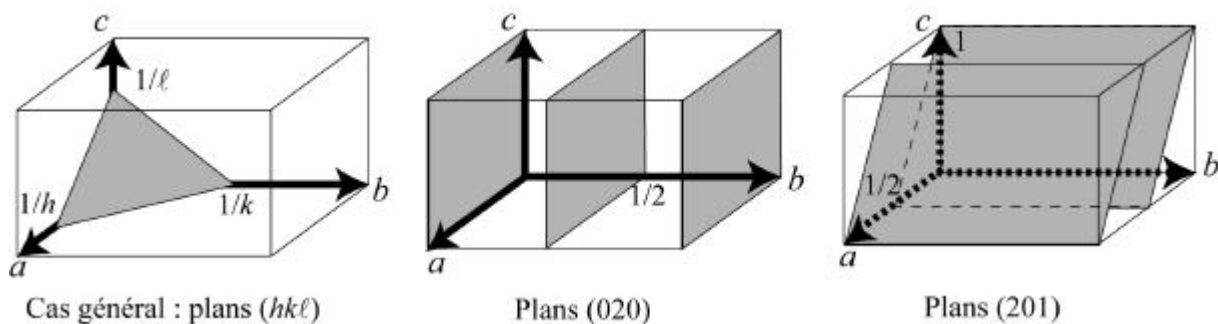


Figure 3.6 : Définitions des familles de plans $(hk\ell)$, correspondant aux réflexions de diffraction de mêmes indices $hk\ell$

Si nous supposons dans un premier temps que $a = 90^\circ$, et que l'on se place dans un système d'axes orthogonaux ($g = 90^\circ$), l'équation (3.2) nous donne :

$$\frac{1}{d(001)} = \frac{1}{c \sin \mathbf{b}}, \quad \frac{1}{d(020)} = \frac{2}{b}, \quad \frac{1}{d(200)} = \frac{2}{a \sin \mathbf{b}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{d^2(110)} = \frac{1}{(a \sin \mathbf{b})^2} + \frac{1}{b^2} \quad \text{Eq. 3.8}$$

La première raie basale 001 correspond à la distance entre les feuillets $c \cdot \sin \mathbf{b}$. Les réflexions 200, 110, 310 et 020 sont assez facilement identifiables, sachant que b est de l'ordre de 2.840-2.855 Å, et $a = 4.9$ -5.2 Å pour les phyllomanganates (Post et Veblen, 1990; Bartoli, 1997; Drits et al., 1998; Lanson et al., 2000; Lanson et al., 2002a; Lanson et al., 2002b). Les distances de diffraction associées ont également des expressions simples (Eq. 3.8) et permettent de calculer l'ensemble des paramètres cristallins.

Le plus souvent, les paramètres de maille peuvent ainsi être déterminés avec précision, et les valeurs $\Delta d(hk\ell) = d_{\text{expérimental}} - d_{\text{calculé}}$ ne dépassent en général pas 0.003 Å. Un décalage plus important est le signe de la présence d'un désordre structural (§ 3.3). L'ensemble des tables d'indexation des diffractogrammes des rayons X expérimentaux est donné en annexe (D). Seuls les paramètres de maille seront rappelés chaque fois, afin d'alléger le texte.

3.2.3. *Elaboration du modèle structural – intensité de diffraction*

L'élaboration de modèles structuraux repose sur la détermination des positions possibles des différents atomes (motif) dans la maille cristalline (réseau) déterminée à partir de l'indexation du diffractogramme. Jusque là nous ne nous sommes préoccupés que de la position angulaire 2θ des réflexions du diffractogramme qui nous a permis de déterminer la métrique du réseau. La prise en compte de l'intensité de ces réflexions permet de déterminer maintenant le motif de base à travers le facteur de structure, c'est-à-dire le nombre et les positions des atomes diffuseurs, ainsi que le taux d'occupation de ces sites.

3.2.3.1. *Intensité de diffraction – facteur de structure*

L'intensité diffractée de la réflexion $hk\ell$ s'exprime selon la relation suivante :

$$I(hk\ell) = \Phi(\mathbf{q}) \cdot L P A(\mathbf{q}) |F(hk\ell)|^2 \quad \text{Eq. 3.9}$$

où $\phi(\theta)$ représente la fonction d'interférence du réseau cristallin, LP le facteur Lorentz-Polarisation (lié à la géométrie de l'expérience et à la position du nœud par rapport à l'origine du réseau réciproque pour L , et la polarisation du champ électrique pour P), et $A(\theta)$ l'absorption. Ces facteurs, qui modulent l'intensité calculée à partir du facteur de structure $F(hk\ell)$, sont pris en compte dans les programmes de calcul de l'intensité diffractée. Le modèle structural sera déterminé par ajustement entre expérience et calcul.

Le facteur de structure $F(hk\ell)$, calculé pour chaque réflexion $hk\ell$ dépend de la position x, y, z des atomes dans la maille, et de leur nature à travers le facteur de diffusion atomique $f_j(\theta)$:

$$F(hk\ell) = \sum_{\text{atomes } j} f_j(\mathbf{q}) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)] \quad \text{Eq. 3.10}$$

Le facteur de diffusion atomique $f_j(\theta)$ est la transformée de Fourier de la répartition électronique de l'atome j . Ce facteur décrit le pouvoir de diffusion d'un atome j et est une fonction de $\sin\theta/\lambda$. Ses valeurs sont tabulées dans les Tables Internationales de Cristallographie (1987) :

$$f_j(\mathbf{q}) = f_j \exp\left[\frac{B_j(\sin^2 \mathbf{q})}{I^2}\right] \quad \text{Eq. 3.11}$$

3.2.3.2. La position des cations formant le feuillet – effet Jahn-Teller

Le modèle de départ pour le feuillet de la birnessite est identique pour tous les échantillons. Les atomes de manganèse et d'oxygène forment un réseau hexagonal ou pseudo-hexagonal, selon la symétrie du cristal, et leurs positions idéales sont définies par la séquence d'empilement compact déterminée à partir de l'indexation. La hauteur du feuillet est de l'ordre de 2 Å.

La configuration électronique dans les orbitales atomiques d des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} est différente. Dans le cas du cation Mn^{4+} , celle-ci est symétrique et conduit à une configuration stabilisée dans un environnement octaédrique régulier. En revanche, pour le cations Mn^{3+} , deux configurations sont possibles (haut spin et bas spin). L'occupation asymétrique des

orbitales conduit à une levée de dégénérescence des niveaux d'énergies. Cette stabilisation par une baisse de symétrie entraîne une distorsion des sites octaédriques du cation Mn^{3+} (quatre distances $Mn^{3+}-O$ courtes et deux longues) connue sous le nom d'*effet Jahn-Teller*.

3.2.3.3. La position des cations interfoliaires

Les positions possibles du cation compensateur, en général situé au milieu de l'espace interfoliaire, sont déterminées en prenant en considération les distances cation- $O_{\text{feuille}}t$. Les modèles pour lesquels ces distances inter-atomiques ne sont pas acceptables d'un point de vue cristallographique sont rejetés. Les molécules d'eau sont placées dans un premier temps de façon à compléter la sphère d'hydratation autour du cation interfoliaire. Selon leurs positions, ces molécules d'eau peuvent également former des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène des feuillets, contribuant ainsi à la cohésion de la structure lamellaire.

Le choix final entre les différents modèles structuraux retenus nécessite de calculer le diffractogramme de rayons X et de le comparer avec le diffractogramme expérimental.

3.3. Notion de désordre structural

La plupart des minéraux ne sont pas des cristaux parfaits. Ils contiennent un grand nombre de défauts, de nature chimique (substitution, ou atome étranger en site interstitiel), ou structurale. Dans les minéraux lamellaires, ces défauts structuraux sont fréquents et consistent en général en défauts d'empilement des feuillets, dus à des translations ou des rotations, aléatoires, ou définies. Les effets de diffraction associés ont été décrits en détail par Drits et al. (1990) et seront brièvement rappelés dans ce paragraphe.

3.3.1. différents types de désordre structural

Le phénomène d'*interstratification* apparaît très souvent dans les minéraux lamellaires, et reflète fréquemment les étapes intermédiaires d'une transformation de phase d'un minéral A vers un minéral B. Deux types de *défauts structuraux* sont communément observés pour les structures lamellaires. L'un d'eux est *l'interstratification irrégulière de feuillets ayant différentes épaisseurs*. Ce type de désordre structural est particulièrement

répandu parmi les minéraux argileux dénommés « interstratifiés » (MLMs). Le deuxième type de désordre structural est lié à la présence dans la structure de fautes d'empilement de feuillets d'épaisseur identique.

3.3.1.1. Interstratification de feuillets d'épaisseur différente (effet sur les 00ℓ)

Beaucoup de minéraux, comme les minéraux argileux, sont connus pour être composés de feuillets d'épaisseurs différentes interstratifiés. Des effets de diffraction spécifiques sont alors observés pour la série de raies basales 00ℓ . Deux types d'interstratification sont possibles :

a) empilement régulier ABABA de feuillets d'épaisseurs différentes

Le minéral peut être composé de feuillets différents A et B interstratifiés de façon régulière. C'est le cas par exemple de la rectorite pour laquelle un feuillet A de type mica alterne de façon régulière avec un feuillet B de type montmorillonite. Dans ce cas, il est possible de définir un « super-motif ». Il se pose alors le problème de la nature de ces composés : phase à part entière, ou bien interstratifié. C'est le cas de la corrensite, définie récemment comme un minéral à part entière, et qui est un interstratifié régulier chlorite/smeectite (Beaufort et al., 1997).

b) interstratification irrégulière selon une loi d'ordre-désordre

C'est le cas le plus fréquent. Par exemple, dans la diagénèse des sédiments argileux, l'altération hydrothermale ou métasomatique de dépôts volcanoclastiques, l'interstratification irrégulière de feuillets d'épaisseur différente a pour conséquence l'apparition dans le diffractogramme X d'une série de réflexions 00ℓ irrationnelle.

3.3.1.2. Interstratification régulière ou irrégulière de feuillets similaires (effet sur les $hk\ell$)

D'autres minéraux, comme les micas par exemple, sont caractérisés par une *interstratification de feuillets similaires*. Des effets de diffractions sont observés cette fois pour les réflexions non-basales $hk\ell$.

a) Polytypisme : interstratification régulière

Nous avons vu que les feuillets des matériaux lamellaires pouvaient s'empiler selon plusieurs séquences possibles (§ 3.1.2.3). Lorsque pour un même minéral, plusieurs types d'empilements peuvent être rencontrés, chaque façon d'empiler N feuillets adjacents constitue un ***polytype*** différent que l'on décrit le plus souvent d'après la nomenclature de Ramsdell (1947). Les minéraux qui illustrent peut-être le mieux la notion de ***polytypisme*** sont les micas (Brindley et Brown, 1980). Cette notion est également largement utilisée pour décrire la famille des hydrotalcites (Bookin et Drits, 1993). Nous verrons dans ce travail que chaque variété différente de birnessite recensée correspond en fait à un polytype particulier.

b) fautes d'empilement par translation ou rotation définie

Les minéraux lamellaires présentent souvent des ***fautes dans l'empilement*** des feuillets. Dans ces structures, des feuillets d'épaisseur identiques (T_z), mais avec différents déplacements interfoliaires (dans les directions parallèles au plan des feuillets), sont interstratifiées avec différents degrés d'ordre-désordre. Si la transition T_i entre deux feuillets adjacents est déterminée par les R translations précédentes entre feuillets successifs, alors R est une mesure de la portée des interactions entre les translations et de l'ordre à courte distance dans l'empilement. Si les translations sont aléatoires $R = 0$, tandis que lorsque les translations T_i dépendent de la translation précédente T_{i-1} , la structure est caractérisée par $R = 1$. Les effets de diffraction principaux de telles structures défectives peuvent être prédits à partir des lois énoncées par (Méring, 1949), et adaptés aux minéraux argileux interstratifiés et les structures contenant des fautes d'empilement par Drits et al. (1994), Drits et McCarty (1996), Drits (1997b).

Les feuillets de symétrie hexagonale ou pseudo-hexagonale peuvent aussi présenter des fautes d'empilement dues à des rotations de $\pm 60^\circ$ ou $\pm 120^\circ$. Celles-ci ne seront pas introduites dans ce travail.

3.3.1.3. Interstratification régulière de feuillets incommensurables

Certains minéraux sont composés de feuillets interstratifiés de même épaisseur, mais possédant des dimensions dans le feuillet ***incommensurables***, c'est-à-dire de feuillets dont les paramètres de mailles a et/ou b des deux feuillets sont irrationnels :

$$\frac{a_1}{a_2} \text{ et/ou } \frac{b_1}{b_2} \neq \frac{m}{n}, \text{ où } m \text{ et } n \text{ sont des entiers} \quad \text{Eq. 3.12}$$

Plusieurs structures dans lesquelles des feuillets ayant différents paramètres de mailles coexistent ont ainsi été décrites dans la littérature. Par exemple, en raison de compositions cationiques et/ou anioniques différentes, les feuillets composant les asbolanes (Chukhrov et al., 1980; Chukhrov et al., 1982), la valleriite et la tochilinite (Evans et Allman, 1968; Organova et al., 1974) sont incommensurables. Cependant, dans tous ces minéraux, les feuillets incommensurables sont interstratifiés de façon *périodique* le long de l'axe *c*. Ainsi, leurs structures sont décrites par deux mailles élémentaires indépendantes, qui peuvent être mises en évidence par des techniques comme la diffraction des électrons (SAED). L'un des deux types de feuillets est en général présent sous la forme de fragments isolés, pour permettre la formation de liaisons hydrogène entre les feuillets, nécessaires à la stabilité de la structure.

Il peut éventuellement y avoir une déformation des deux réseaux pour trouver un compromis, avec formation d'une onde de modulation qui se caractérise en SAED par une série de réflexions correspondant à la phase principale et des réflexions satellites correspondant à la modulation (Drits, 1997b).

3.3.1.4. Fautes d'empilement aléatoires (rotations, et translations)

Les translations ou rotations entre deux feuillets successifs d'épaisseurs identiques peuvent être totalement *aléatoires*. Si ces fautes d'empilement sont peu nombreuses (Probabilité de désordre aléatoire W_R faible), elles conduisent à un élargissement et une atténuation des raies de diffraction $hk\ell$ pour $\ell \neq 0$. Lorsque l'ensemble des feuillets est connecté par des translations aléatoires (W_R proche de 1), l'empilement devient *turbostratique* : les réflexions $hk\ell$ de mêmes indices hk , deviennent si diffuses qu'elles ne forment plus que de larges *bandes* hk dont le profil est asymétrique. C'est par exemple le cas des smectites et, vraisemblablement, de la ranciéite.

3.3.2. Description d'un interstratifié et effets de diffraction associés

3.3.2.1. Probabilités de succession - portée des interactions

Le facteur **Reichweite** **R** (fautes d'empilement) ou **S** (interstratification de feuillets différents) représente le nombre de feuillets précédents, dont dépend la probabilité de trouver un feuillet d'un type donné à une certaine place dans l'empilement. Si pour les minéraux argileux la portée des interactions peut être grande, $S = 0$ à 5, pour les oxydes de manganèse nous nous contenterons de considérer une portée d'ordre 0 ou 1.

Appelons *A* et *B* les deux types de feuillets présents dans l'empilement. W_A et W_B désignent les probabilités de trouver dans l'empilement les feuillets *A* et *B* resp., et P_{BA} la probabilité qu'un feuillet de type *A* suive un feuillet de type *B*. Les six paramètres W_A , W_B , P_{AA} , P_{AB} , P_{BA} , P_{BB} , suffisant pour décrire l'abondance relative de chaque paire de feuillets, ne sont pas indépendants. En réalité, la donnée des seuls paramètres W_A et P_{BA} détermine les quatre autres de façon unique.

$$W_B = 1 - W_A, \quad P_{BB} = 1 - P_{BA}, \quad P_{AB} = \frac{1 - W_A}{W_A} P_{BA}, \quad P_{AB} = 1 - \frac{1 - W_A}{W_A} P_{BA} \quad \text{Eq. 3.13}$$

3.3.2.2. Les effets de diffraction associés au désordre structural

Le décalage de certaines réflexions par rapport à leur position théorique (donnée par l'indexation) est la caractéristique de la présence de telles fautes d'empilement. Dans ces structures, des feuillets d'épaisseur identique, mais avec différents déplacements interfoliaires, sont interstratifiés de façon aléatoire. Les principaux effets de diffraction de telles structures défectives peuvent être prédits à partir des lois énoncées par Méring (1949) et modifiées pour les minéraux argileux interstratifiés (MLMs) et les structures contenant des fautes d'empilement par Drits et al. (1994) et Drits et McCarty (1996).

La détermination de la nature des différents feuillets et de leur mode d'empilement est déterminée par l'analyse de la direction du décalage des réflexions, et de la comparaison du diffractogramme expérimental avec les différentes variétés régulières de birnessite. Les probabilités de succession des ces feuillets sont déterminées par une procédure d'essai-erreur,

et supposant tout d'abord un **mode de succession aléatoire** des feuillets, c'est-à-dire que la nature du feuillet j ne dépend pas de celle du feuillet i que le précède :

$$W_i = P_{ii} = 1 - P_{ij} = 1 - W_j \quad \text{Eq. 3.14}$$

Pour les minéraux lamellaires avec fautes d'empilement, nous avons à peu près la même structure que pour les polytypes réguliers, excepté un petit désordre dans les successions des feuillets. Pour leur étude structurale, on utilisera les modèles affinés pour les structures régulières. Ceci évite de prendre en considération des modèles défectueux non acceptables d'un point de vue cristallographique.

3.3.3. Nouveau type d'interstratification irrégulière : feuillets incommensurables

Nous décrivons au chapitre 9 un nouveau type de désordre structural, dont nous allons décrire succinctement ici les effets de diffraction associés. Nous allons nous intéresser au cas où des feuillets, de même épaisseur, possèdent des dimensions incommensurables mais sont interstratifiés cette fois de façon **irrégulière** (contrairement au § 3.3.1.3). La description des effets de diffraction devrait être analogue à celle développée pour les structures interstratifiées (Drits et Sakharov, 1976; Reynolds, 1980; Drits et al., 1990) et pour les structures contenant des fautes d'empilement (Plançon, 1981; Drits et al., 1990). Un formalisme mathématique décrivant ces structures dont les **feuillets incommensurables sont interstratifiés de façon aléatoire** a été développé par Plançon (1976). Cependant, au niveau qualitatif, les effets de diffraction d'une telle structure peuvent être interprétés selon les **principes de Méring**.

Essayons d'appliquer ces principes à une structure consistant en une interstratification de feuillets semi-commensurables, possédant le même paramètre de maille b mais des valeurs différentes pour le paramètre de maille a . Les effets selon a^* dans l'espace réciproque sont les plus intéressants. Les idées de bases de (Mering, 1949) sont représentées sur la Figure 3.7 montrant les nœuds 20ℓ des réseaux réciproques des structures périodiques H et O , le long de l'axe a^* . Si l'on appelle a_H et a_O les paramètres de maille a des structures H et O , respectivement, alors les nœuds $20\ell_H$ et $20\ell_O$ des deux réseaux réciproques vont être espacés avec les périodes $a_{2H}^* = 1/a_{2H}$ et $a_{2O}^* = 1/a_{2O}$ respectivement.

D'après le **1^{er} principe de Méring**, les réflexions $20\ell'$ de la phase OH , dans laquelle les fragments H et O sont interstratifiés de façon aléatoire, seront situés le long de l'axe a^* , entre les nœuds 20ℓ , correspondant aux structures H et O , les plus proches. De tels domaines sont représentés sur la Figure 3.7 par quatre lignes épaisses le long de la direction a^* .

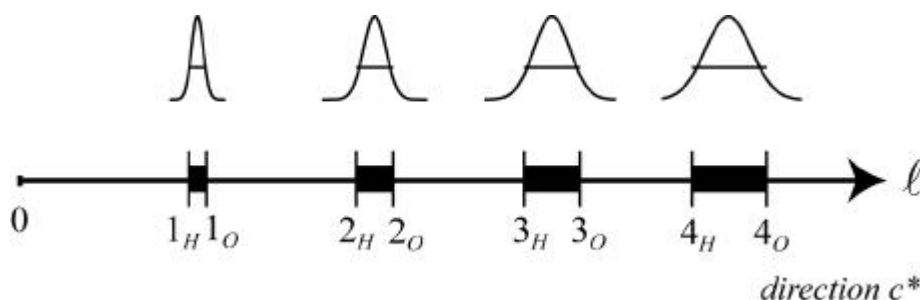


Figure 3.7 : Premier principe de Méring illustrant l'élargissement des réflexions lors de l'interstratification de feuillets incommensurables

Le **2nd principe de Méring** dit que les positions des nœuds $20\ell'$ (de la phase interstratifiée OH) dépend des proportions des fragments de feuillets O et H interstratifiés : plus l'abondance d'un type de fragments est élevée, plus les nœuds réciproques $20\ell'$ seront/devront être proches des nœuds 20ℓ de la structure périodique correspondante.

Finalement, d'après les principes de Méring, plus la distance entre deux bâtonnets voisins 20ℓ de la structure périodique est grande, plus la largeur des bâtonnets/nœuds $20\ell'$ localisés entre ces nœuds 20ℓ sera importante.

3.4. Simulation des DRX – Affinement des paramètres structuraux

Deux techniques de simulation différentes ont été utilisées pour calculer les diffractogrammes de rayons X sur poudre. Lorsque la qualité cristalline le permettait ($W_R < 0.05$ et pas d'interstratification), nous avons utilisé la technique d'**affinement Rietveld** classique.

Cependant, la birnessite est un minéral en général défectueux, comme c'est le cas pour un grand nombre de minéraux lamellaires (minéraux argileux par exemple). Ces défauts structuraux sont d'ailleurs à l'origine de leur réactivité chimique. Il est donc indispensable de

pouvoir les prendre en compte dans le modèle structural que nous cherchons à développer. Dans la majorité des cas, la présence de ces défauts structuraux (aléatoires ou définis) nous contraint à utiliser une *technique de calcul par «essai-erreur»*, développée spécifiquement pour l'étude de ces minéraux.

3.4.1. Affinement Rietveld

La technique classique de simulation des diffractogrammes de rayons X par affinement de type Rietveld n'a pu être utilisée que pour un seul échantillon de birnessite très bien cristallisé (échantillon homogène KBi-1000 – chapitre 8). Sa structure a été étudiée à l'aide du programme **XND_120** développé par JF. Béar du laboratoire de Cristallographie – Grenoble (<http://www-cristallo.polycnrs-gre.fr/xnd/xnd.html>).

3.4.1.1. Les paramètres instrumentaux

Les paramètres instrumentaux, comme la dispersion en énergie du faisceau incident, sa divergence spatiale et les «largeurs» instrumentales induites, ont été affinés en reproduisant le diffractogramme de rayons X d'un échantillon référence de quartz (d'après la structure publiée par (Norby, 1997)). L'utilisation d'un étalon, très bien cristallisé, pour affiner ces paramètres instrumentaux est particulièrement utile afin de déconvoluer ensuite les contributions instrumentales et celles caractéristiques de l'échantillon. Or une mauvaise prise en considération de la contribution instrumentale, et par là même du profil des raies, peut avoir des conséquences dramatiques sur la détermination de la symétrie du composé étudié. Par exemple, pour la birnessite sodique, le caractère triclinique (Lanson et al., 2002a) engendre un élargissement de la contribution des réflexions $11\ell^{\pm}$, par rapport aux réflexions 20ℓ , du fait du dédoublement non résolu $11\ell / 1\bar{1}\ell$. Une évaluation erronée du profil des raies, comme celle réalisée par (Post et Veblen, 1990) avec l'utilisation d'un profil moyen, peut ne pas permettre de détecter une détermination incorrecte de la symétrie qui avait été considérée monoclinique par ces auteurs.

3.4.1.2. Méthode d'affinement du modèle structural

L'affinement de la structure a été réalisé dans la région angulaire 30° - 90° 2θ . Les réflexions basales 00ℓ ont été calculées séparément en raison de l'orientation préférentielle résiduelle des cristaux, typique des minéraux lamellaires. Une fonction polynomiale du 6^{ème} ordre a été utilisée pour ajuster le fond continu.

Les différents paramètres structuraux à affiner sont libérés petit à petit. Tout d'abord sont affinés les paramètres de maille du cristal. Puis viennent les paramètres de profil des raies. Ceux-ci sont ajustés à l'aide d'une fonction mathématique du type Pseudo-Voigt. Dans un troisième temps, on peut libérer les positions atomiques des atomes, et commençant par celles du feuillet, plus stables, ainsi que leur taux d'occupation. En dernier lieu, l'affinement concerne essentiellement les cations interfoliaires et les molécules d'eau, et éventuellement l'orientation préférentielle. Les paramètres sont libérés un par un, en alternance au début puis ensemble, jusqu'à convergence. Il est nécessaire de contrôler régulièrement la validité des valeurs de convergence, en comparant le diffractogramme calculé avec la courbe expérimentale.

3.4.1.3. Calcul des facteurs R_{bragg} et R_{wp}

La qualité de l'affinement est contrôlée par le calcul de *facteurs de qualité* ou de *véracité* qui doivent être les plus petits possible (Bish et Post, 1989). Il en existe plusieurs. Parmi eux, nous avons utilisé le *facteur pondéré* R_{wp} défini selon l'équation :

$$R_{wp} = \frac{\sqrt{\sum_i w(2q_i) (I_{exp}(2q_i) - I_{calc}(2q_i))^2}}{\sqrt{\sum_i w(2q_i) (I_{exp}(2q_i))^2}} \quad \text{Eq. 3.15}$$

où I_{exp} et I_{calc} représentent l'intensité de diffraction expérimentale et calculée, respectivement, à la position angulaire $(2q_i)$, et w un facteur pondérateur qui attribue un poids à chaque intensité $I(2q_i)$ d'autant plus grand que l'intensité est faible. Ceci signifie que le facteur de qualité pondéré accorde plus de « poids » aux différences entre les intensités expérimentales et calculées au niveau des réflexions de faibles intensités et des « pieds » des réflexions, qu'aux écarts au niveau du maximum des pics de grande intensité. Nous avons choisi, d'après Bish et Post (1989) :

$$w(2q_i) = \frac{1}{I_{exp}(2q_i)}, \quad \text{d'où} \quad R_{wp} = \frac{\sqrt{\sum_i \frac{1}{I_{exp_i}} (I_{exp_i} - I_{calc_i})^2}}{\sqrt{\sum_i I_{exp_i}}} \quad \text{Eq. 3.16}$$

3.4.2. Calcul des diffractogrammes par essai-erreur : cas des minéraux contenant des fautes d'empilement

La présence de fautes d'empilement et d'hétérogénéités structurales limite souvent l'étude cristallographique fine des phyllomanganates en utilisant les méthodes d'analyses structurales conventionnelles. L'une des méthodes efficaces pour étudier ces minéraux défectueux consiste à simuler le diffractogramme expérimental en utilisant des modèles structuraux réalistes (Drits et al., 1990). La structure effective du minéral est alors déterminée par une procédure essai-erreur. Le programme de simulation **POWDINT** a été développé par Pr. Alain Plançon de l'Université d'Orléans (Plançon, 2002). Cette approche a été appliquée avec succès à de nombreux phyllomanganates naturels ou synthétiques (Chukhrov et al., 1985; Manceau et al., 1997; Drits et al., 1998; Lanson et al., 2000; Lanson et al., 2002a; Lanson et al., 2002b). Les détails concernant le programme de simulation des diffractogrammes, ainsi que sur la procédure d'« affinement », ont été donnés par Drits et al. (1998). Le calcul a été réalisé dans la région angulaire 30-80° 2θ uniquement, pour laquelle le fond continu a été supposé linéaire.

3.4.2.1. Les paramètres du modèle structural

Le programme utilise quatre grandes catégories de paramètres structuraux : ceux qui concernent la symétrie du ou des feuillets, leur composition chimique, les paramètres décrivant l'interstratification dans les systèmes à plusieurs composants, et ceux concernant l'ensemble du cristal.

a) Les paramètres concernant la symétrie du ou des feuillets : position des raies

La symétrie des différents types de feuillets est définie par les paramètres de maille déterminés lors de l'indexation du diffractogramme.

Le mode d'empilement du ou des feuillets est défini par les déplacements T_x et T_y d'un feuillet à l'autre selon les axes a et b respectivement. Ces valeurs, données fraction de a et b , sont assorties d'une valeur sigma S_x et S_y respectivement, (correspondant à la largeur à mi-hauteur de la gaussienne) qui définit la variation dans la valeur de ce déplacement T_x ou T_y . On a alors $T_x \pm \Delta T_x$ où $\Delta T_x = S_x / 2$.

Le déplacement T_z , correspondant à la distance entre deux feuillets successifs, perpendiculairement au plan ab , est donnée en angströms. Le paramètre S_z correspond à la variation possible du déplacement T_z , avec un écart maximum $\Delta T_z = S_z * T_z / 2$ à cette valeur moyenne T_z .

b) Les paramètres définissant la composition chimique des feuillets et les sites structuraux : intensité des raies de diffraction

L'intensité de diffraction va dépendre de la nature des atomes constituant le feuillet et l'espace interfoliaire associé. Leurs coefficients de diffusion b_{ij} dans le domaine angulaire qui nous intéresse et le facteur de température isotrope B (facteur de Debye-Waller) sont également précisés. Les coordonnées x et y de chaque site structural sont donnés en fractions de paramètre de maille a et b dans la maille abu , où u est le vecteur de base de norme $c \cdot \sin \beta$ perpendiculaire au plan des feuillets, tandis que la cote z est donnée en angströms pour une plus grande sensibilité lors de l'affinement. Le taux d'occupation (*occ.*) est contraint par les données des analyses chimiques.

c) Les paramètres d'interstratification lorsque plusieurs types de feuillets sont définis : profil des réflexions

Que nous soyons en présence de fautes d'empilement par translation, ou de deux types de feuillets interstratifiés (nous nous limiterons à des systèmes à deux composantes), les systèmes $R = 0$ ou $R = 1$ sont définis par la donnée de la **probabilité de présence** W_i de chacun des feuillets, c'est-à-dire la **proportion** de chacun des feuillets dans l'empilement, et la probabilité de succession P_{ij} de chacun des feuillets, où P_{ij} désigne la probabilité qu'un feuillet j succède un feuillet de type i (soit six paramètres).

d) Les paramètres de profil généraux, définissant l'ensemble du cristal

Enfin, le modèle structural contient également des paramètres définissant l'ensemble du cristal, comme le taux de désordre aléatoire W_R (rotationnel et/ou translationnel) et la taille des **domaines de diffusion cohérente**. Ces domaines *CSD* dans le plan des feuillets sont assimilés à des disques dont le rayon varie entre 200 Å et 400 Å. Dans la direction perpendiculaire au plan, le domaine de cohérence de la diffraction est défini par une **distribution de feuillets** de type Ergun (§ 3.4.2.3). Le nombre moyen de feuillets N_{moy} est de l'ordre de 6-10 en moyenne, pour un nombre maximum de feuillets dans la distribution N_{max} de 30-80 selon les variétés de birnessite. Il est possible enfin d'introduire une fonction d'orientation préférentielle résiduelle des particules.

L'ensemble des paramètres utilisés dans le programme de simulation POWDINT est résumé dans la Table 3.2.

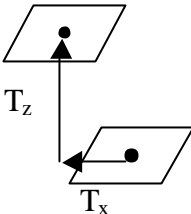
<i>Position des raies</i>	<i>Intensité des raies</i>	<i>Profil et position des raies</i>
<i>Symétrie de la maille</i>	<i>Chimie et sites structuraux</i>	<i>Interstratification</i>
Maille : a, b, g $T_z = c.\sin b$ si $a = 90^\circ$, S_z $T_x = c.\cos b/a$, S_x $T_y = c.\cos a/b$, S_y	Atomes : O _{feuille} Mn K, Na, ... O _{interfoliaire} (H ₂ O)	Nombre de feuillets différents Proportion de chaque feuillet W_1, W_2
	$\Rightarrow b_{ij}, \sigma_{DW}$ x, y, z, occ	Probabilités de succession $P_{11}, P_{12}, P_{21}, P_{22}$
Cristaux = Désordre aléatoire W_R – Nombre de feuillets N_{moy} et N_{max} (profil global) Taille des domaines de diffusion cohérente <i>CSD</i> dans le plan		

Table 3.2 : Les différents types de paramètres structuraux lors de la simulation

3.4.2.2. L'« affinement » par essai-erreur : méthode

Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'« affinement » du modèle structural élaboré à partir de considérations structurales est réalisé selon une procédure d'essai-erreur.

Ce n'est pas un programme d'affinement dans le sens traditionnel du terme (comme la technique Rietveld), c'est-à-dire qu'il n'y a pas de minimisation globale des différences entre les diffractogrammes expérimental et calculé.

Le diffractogramme de rayons X calculé à partir de modèles structuraux est comparé au diffractogramme expérimental. Les positions des réflexions, mais aussi leurs intensités et leur profil, doivent être correctement reproduites. La procédure comporte deux étapes essentielles. Tout d'abord, le modèle structural initial est choisi en éliminant les modèles donnant des diffractogrammes trop éloignés du diffractogramme expérimental. Puis le modèle structural retenu est affiné afin de minimiser la différence calcul-expérience.

L'« affinement » du modèle par une procédure « essai erreur » nous contraint à limiter le nombre de paramètres à ajuster. Nous allons donc chercher à en fixer dès le départ le plus grand nombre. Ainsi, l'indexation préalable des diffractogrammes X ont permis de déterminer les paramètres de maille et le mode d'empilement des feuillets. Cette première catégorie de paramètres (déterminant la position des raies) ne sera pas affinée.

Les paramètres définissant le profil global des réflexions peuvent également être fixés dès le début. La dimension du domaine de diffusion cohérente *CSD* dans le plan *ab* des feuillets est ajustée de façon à reproduire la largeur des réflexions pour lesquelles l'indice de Miller $\ell = 0$. Le profil des autres réflexions est ajusté en modifiant la distribution de feuillets (N_{moy} et N_{max}) perpendiculaire au plan *ab* et en introduisant éventuellement des fautes d'empilement aléatoire W_R .

3.4.2.3. Domaines de diffusion cohérente : forme et dimensions

La diffraction des ondes par les plans en condition de Bragg n'est jamais cohérente sur l'ensemble du cristal. On définit alors un domaine de diffusion cohérente dans le plan *ab* et selon la direction perpendiculaire aux feuillets. Leurs dimensions sont évaluées en ajustant le profil des raies de diffraction qui sont d'autant plus large que ses domaines sont petits.

a) Forme et dimensions latérales dans le plan des feuillets

La taille des *domaines de diffusion cohérente* dans le plan *ab* (*CSD*) est ajustée de façon à reproduire la largeur des réflexions $hk\ell$ telles que $\ell = 0$. La Figure 3.8 illustre la

variations des largeurs des raies, calculées pour des disques de rayons 150 Å et 300 Å, qui sont les dimensions typiques pour nos échantillons.

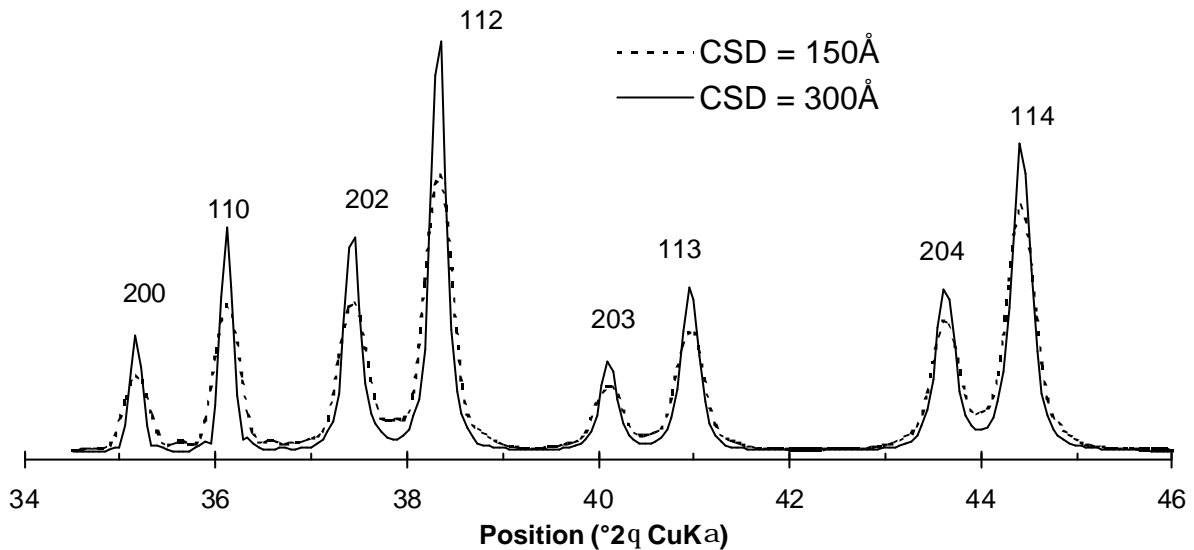


Figure 3.8 : effet de la dimension du domaine de diffusion cohérence *CSD* dans le plan *ab* sur le profil des raies de diffraction : en pointillés pour un disque de diamètre 150 Å, et en traits pleins pour un disque de diamètre 300 Å

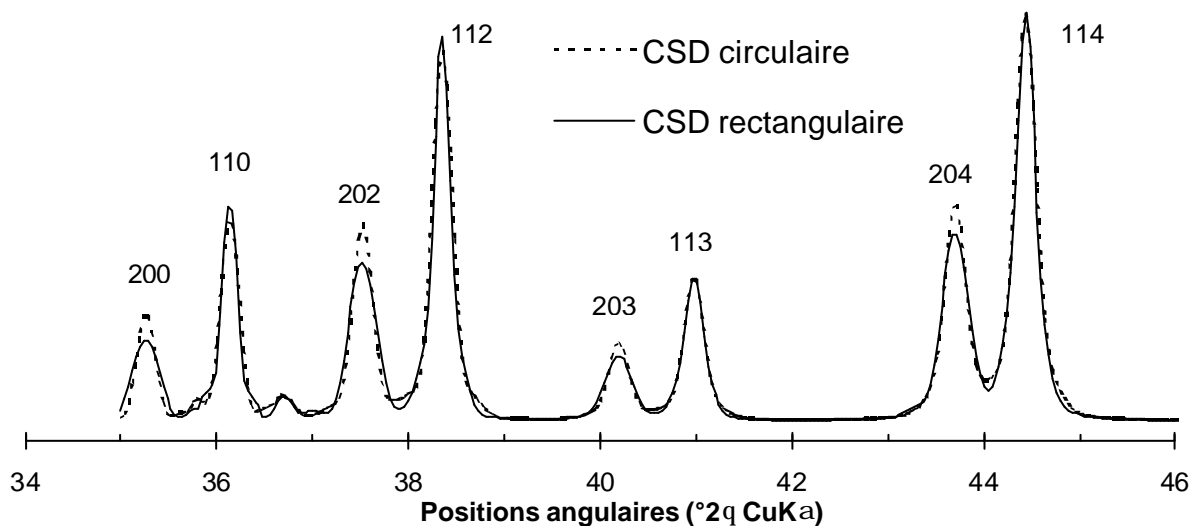


Figure 3.9: Influence de la forme du domaine de diffusion cohérente dans le plan *ab* sur le profil de raie : en pointillés *CSD* de diamètre 300 Å, et en trait plein *CSD* de dimensions 300 Å selon l'axe *a* et 100 Å selon l'axe *b*

La forme de ces domaines *CSD* est en générale définie comme étant isotrope dans le plan *ab*, mais des domaines anisotropes pourraient également être envisagés. La Figure 3.9

illustre l'influence de la forme de ces domaines dans le plan ab . Dans ce travail nous avons systématiquement assimilés ces domaines à des disques, mais la définition d'un domaine rectangulaire, par exemple de dimension 300 Å selon b , mais seulement 100 Å selon la direction a modifie le rapport d'intensités des réflexions 20ℓ par rapport aux réflexions 11ℓ. La possibilité de l'existence d'un tel domaine dans certains échantillons sera évoqué dans le chapitre 9 (§ 9.2.2.3).

b) Distribution de feuillets dans la direction perpendiculaire au plan ab

La dimension du domaine de diffusion cohérente dans la direction perpendiculaire au plan ab ne peut pas être représentée par une seule valeur, car le nombre feuillets pour lesquels la diffraction est cohérente peut varier d'un cristal à l'autre, mais plutôt par une distribution de feuillets. Deux formalismes ont été développés pour définir la taille du domaine de diffusion cohérente :

- distribution dite « lognormale » (Drits et al., 1997c; Srodon et al., 2000) ;
- distribution de type « Ergun » (Ergun, 1970; Reynolds, 1980).

Chacune peut être définie par deux valeurs : le nombre moyen N_{moy} et le nombre maximal N_{max} de feuillets dans la distribution.

Ces deux distributions correspondent à des notions très différentes. La distribution « lognormale » suppose en effet que l'échantillon contient des cristaux de différentes épaisseurs, la distribution d'épaisseur des empilements correspond alors à une distribution réelle de taille des cristaux. Au contraire, dans une distribution de type « Ergun » tous les cristaux ont la même épaisseur, définie par le nombre N_{max} de feuillets, mais la diffraction est cohérente seulement sur une partie du cristal. La distance de cohérence est variable d'un cristal à l'autre, et est caractérisée par le nombre N_{moy} de feuillets.

La Figure 3.10 illustre les légères différences de profil selon la définition adoptée, en particulier au niveau du pied des raies. Dans nos calculs, nous utiliserons une distribution de feuillets de type « Ergun ».

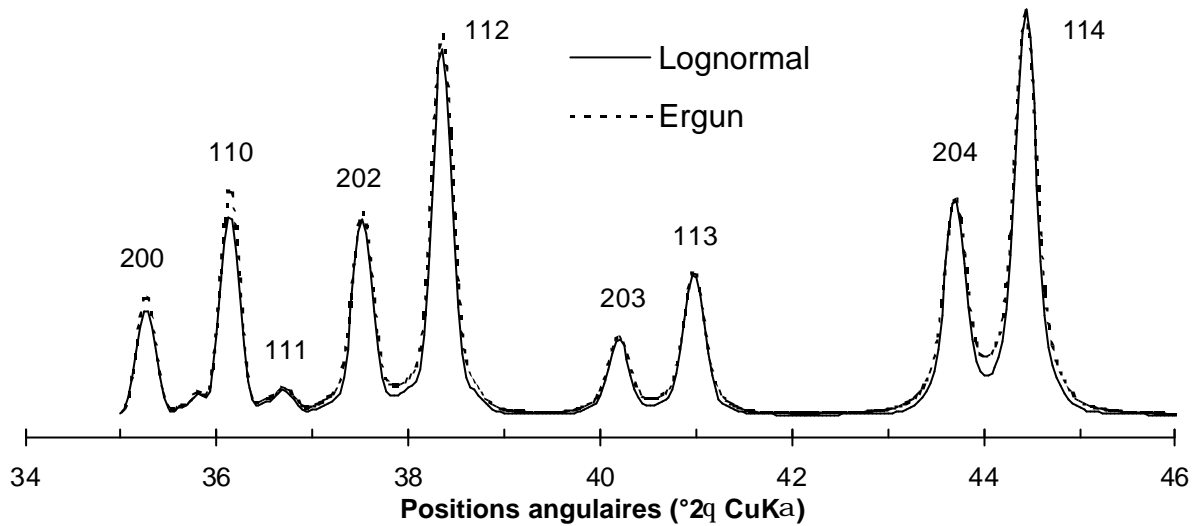


Figure 3.10: Influence sur le profil de raie de la définition de la distribution de feuillets du domaine de diffusion cohérente dans la direction perpendiculaire aux feuillets plan ab : en pointillés une distribution de feuillets type « Ergun » ($N_{moy} = 15$, $N_{max} = 50$), et en trait plein une distribution de type « Lognormale ».

3.4.2.4. Désordre structural aléatoire ou défini

L'existence d'un désordre aléatoire ou défini dans le cristal affecte fortement le profil des réflexions de diffraction.

a) Désordre totalement aléatoire

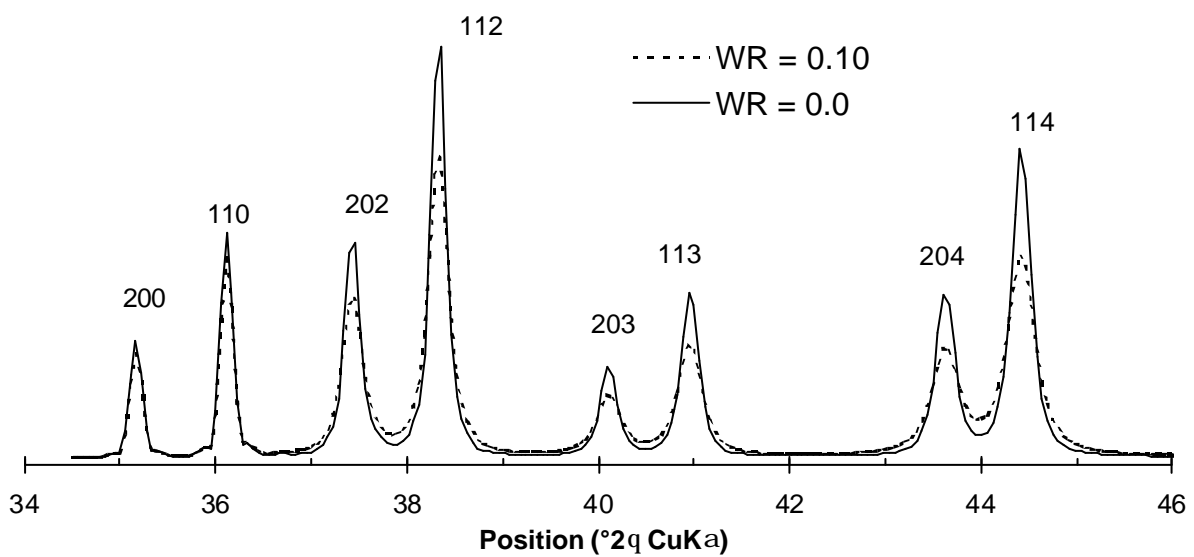


Figure 3.11 : Effets de diffraction associés à la présence de fautes d'empilement aléatoires W_R sur le profil des réflexions : en trait continu $W_R = 0$, et en pointillés $W_R = 0.1$

Le taux de désordre aléatoire W_R dans l'empilement des feuillets a un effet important sur l'élargissement des réflexions hkl , d'autant plus marqué que l'indice l est grand, et peut être ajusté finement, comme le montre la Figure 3.11

b) Translations aléatoires dans une direction cristallographique particulière

Les translations aléatoires peuvent également avoir lieu selon une direction particulière, a par exemple. Il est possible de définir un paramètre σ_{Ξ} comme la largeur à mi-hauteur d'une distribution gaussienne de translations selon cette direction a , centrée sur la valeur T_x . Ce paramètre, dont l'effet est illustré Figure 3.12 sera peu utilisé dans ce travail

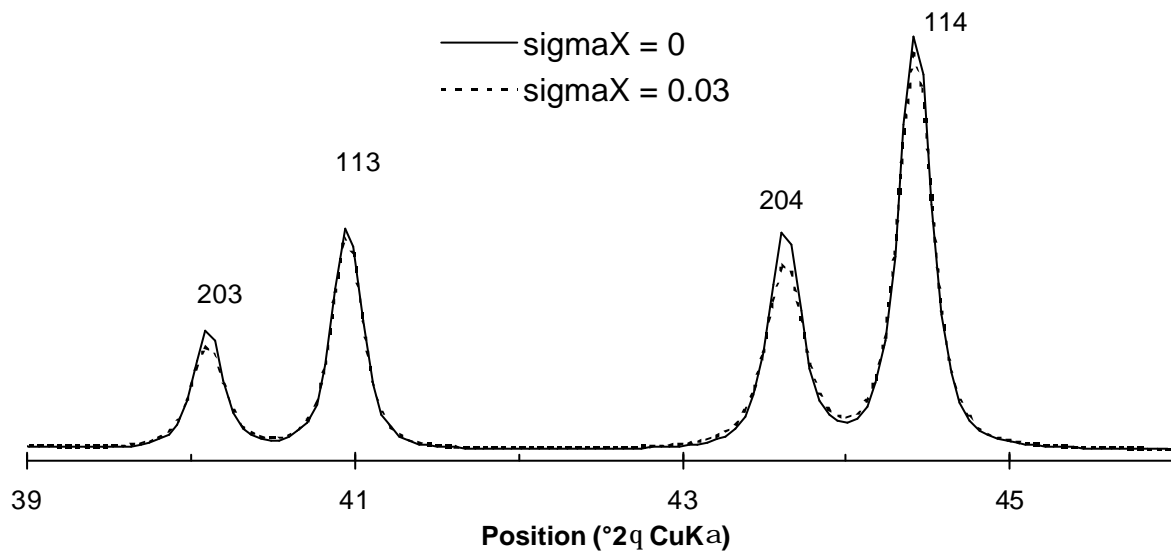


Figure 3.12 : effet de la présence de translations aléatoires dans la direction a sur le profil des réflexions : en pointillés $\sigma_X = 0$, et en traits pleins, $\sigma_X = 0.03$

c) Fautes d'empilement définies ou interstratification

Nous avons déjà décrit § 3.3 les effets liés à ce type de désordre très fréquemment rencontrés dans les minéraux lamellaires sur le profil des réflexions notamment. Ces effets seront fréquemment illustrés au cours de ce travail, en particulier au chapitre 9.

3.4.3. Affinement des sites structuraux et de leurs taux d'occupation

L'itération du calcul par essai erreur, en jouant sur les positions atomiques et les taux d'occupation de chaque site, en tenant compte des différentes contraintes (analyses chimiques, distances inter-atomiques cohérentes (Shannon, 1976), ...) permet alors d'approcher pas à pas la structure effective de l'échantillon considéré. Le calcul des facteurs de structure $F(hk\ell)$ des réflexions $hk\ell$ mal reproduites est alors un moyen simple et efficace pour déterminer les sites supplémentaires à introduire, ou les sites à déplacer afin d'améliorer l'accord entre calcul et expérience.

La sensibilité aux différents paramètres dépend fortement de la symétrie de la variété étudiée. Elle dépend évidemment de la chimie, les atomes lourds ayant plus "de poids" dans la diffraction. La sensibilité des positions atomiques sera illustrée plusieurs fois dans les chapitres suivants lorsque nous décrirons les résultats de ce travail.

3.5. Diffraction des électrons

La diffraction des électrons a été utilisée comme technique de caractérisation structurale complémentaire. Son intérêt essentiel est de permettre d'accéder à la distribution périodique des cations dans l'espace interfoliaire, responsable de l'apparition de réflexions de surstructures. Celles-ci apparaissent également dans le diffractogramme X, mais leurs intensités est bien trop faible en général pour pouvoir être simulées.

3.5.1. Particularités de la diffraction des électrons

Si la théorie de la diffraction est identique, quelques particularités cependant dues à la nature de la source d'énergie, méritent d'être rappelées.

3.5.1.1. Interaction électron-matière

La théorie géométrique de la diffraction s'applique aux électrons. Cependant, pour l'interprétation des intensités de diffraction, il faut tenir compte de ce que la section efficace d'interaction des électrons avec la matière est multipliée par un facteur de l'ordre de 10^8 par

rapport à celle des rayons X et 10^{10} par rapport à celle des neutrons. Le libre parcours moyen des électrons est donc divisé par le même facteur. Il est de l'ordre de quelques centaines d'angströms pour les électrons de haute énergie, dits « électrons rapides » (10 à 1000 keV). Cette interaction intense met en défaut les hypothèses fondamentales de la théorie cinématique. Pour une interprétation qualitative et semi-quantitative cette théorie peut néanmoins être appliquée dans les cas suivants (Eberhart, 1997) :

- l'énergie incidente très supérieure au potentiel interne du cristal qui est de l'ordre de la dizaine d'électrons-volts.
- le parcours des électrons dans le cristal très inférieur à leur libre parcours moyen.

C'est le cas des électrons rapides en diffraction par transmission dans une lame mince ou pour des cristaux très fins. On admet généralement que la théorie cinématique est utilisable pour une préparation d'épaisseur inférieure à 100 nm pour la diffraction, et 10 nm pour l'imagerie haute-résolution. Au delà, il est nécessaire de prendre en compte les effets dynamiques de l'interaction électron-matière.

3.5.1.2. Dégâts d'irradiation

Un matériau bombardé par un faisceau d'électrons accélérés sous une tension de 200-300keV peut subir d'importants dégâts d'irradiation : l'agencement ordonné des atomes, en particulier des cations interfoliaires, va se dégrader jusqu'à amorphisation. Néanmoins, une préparation très mince absorbe peu les électrons, et donc s'échauffe moins qu'une préparation épaisse.

Ajoutons que les minéraux lamellaires sont fragiles : les liaisons interfoliaires qui assurent la cohésion des couches sont faibles, de type liaisons hydrogène ou Van de Waals. De plus, la perte de l'eau interfoliaire, sous vide, responsable de la diminution parfois marquée de la distance interfoliaire, peut entraîner également une distorsion des couches visibles en imagerie haute-résolution lorsque les cristaux sont visualisées par la tranche.

3.5.1.3. Relâchement des conditions de diffraction

L'excitation de réflexions en dehors des conditions de diffraction exactes est une situation courante en diffraction électronique, en raison de la très faible profondeur de pénétration. En effet la longueur d'onde des électrons relativistes ($\lambda = 0.0251 \text{ \AA}$ et 0.0196 \AA pour une tension de 200 et 300 keV, respectivement) est beaucoup plus faible que celle des

rayons X ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ pour la raie $K\alpha$ du cuivre). La sphère d'Ewald de rayon $1/\lambda$, qui est le lieu des nœuds hkl du réciproque qui peuvent être en conditions de diffraction, possède donc un très grand rayon de courbure, et peut donc être quasiment assimilée à un plan au voisinage du réseau réciproque. La conséquence directe est le relâchement des conditions de diffraction et un allongement des nœuds en bâtonnets, le long de la direction perpendiculaire au plan de tangence de la sphère d'Ewald.

De plus, au-delà d'une certaine épaisseur, on peut avoir de la réflexion multiple, qui donne l'apparence d'une symétrie plus élevée que la symétrie réelle, avec l'apparition de réflexions normalement éteintes.

3.5.2. Détermination de la maille de la surstructure (SAED)

La maille A^*B^* dans le réseau réciproque est choisie de façon à pouvoir indexer l'ensemble des taches du cliché de diffraction. Il est ensuite nécessaire d'utiliser les relations entre les paramètres de maille des réseaux directs et réciproques afin de déterminer les dimensions A et B de la maille de surstructure dans l'espace réel, et l'angle γ_s entre ces vecteurs. La détermination de la maille tridimensionnelle nécessite de connaître également la périodicité de la surstructure selon la direction perpendiculaire à A^* et B^* , en enregistrant d'autres clichés de diffraction orientés différemment ou bien en utilisant les données de diffraction X. Les relations entre les paramètres de maille dans les réseaux directs et réciproques (Eq. 3.1 et 3.2), complexes dans le cas général, nécessiteront de faire certaines hypothèses.

3.5.3. Détermination de la distribution des cations :

Différentes méthodes, plus ou moins intuitives, ont été utilisées pour essayer de déterminer la distribution du baryum dans l'espace interfoliaire.

3.5.3.1. Méthode intuitive

Les indices hk des taches de diffraction les plus intenses (hormis les taches de la sous-structure) peuvent permettre d'élaborer intuitivement un modèle initial de la distribution bidimensionnelle des cations interfoliaires dans le plan ab . En effet, les atomes appartenant

aux plans réticulaires ($hk\ell$) (Figure 3.6) apportent une contribution non nulle à la tache de diffraction hk . Un atome appartenant à deux plans (h,k,ℓ) et (h',k',ℓ') apporte une contribution aux deux taches hk et $h'k'$, simultanément. Les intersections des plans (h,k,ℓ) correspondant aux taches les plus intenses peuvent donc nous aiguiller vers les positions occupées par le cation interfoliaire, la probabilité d'occupation d'un site augmentant avec le nombre de plans qui s'intersectent.

Dans un premier temps, l'origine du réseau direct est donc arbitrairement placée sur un de ces cations et le tracé des plans ($hk\ell$) nous renseigne sur la distribution 2D la plus probable des cations interfoliaires responsable du motif de diffraction électronique observé. Pour relier ensuite ces positions à celles du réseau d'atomes de manganèse, il sera nécessaire de tenir compte des positions moyennes du cation interfoliaire déterminées par l'analyse préalable de la sous-structure par diffraction X.

3.5.3.2. Facteurs de structures et de diffusion

Il est aussi possible de calculer les facteurs de structure pour différents jeux de positions xy du cation interfoliaire afin de déterminer les positions approximatives xy pour lesquelles le carré des facteurs de structure $F(hk)^2$ est proche (à un facteur d'échelle près) des intensités expérimentales de chacune des réflexions hk du cliché de diffraction électronique. Soulignons que la contribution des atomes de manganèse et d'oxygène du feuillet est nulle pour les réflexions de surstructure, et qu'en général il n'y a plus d'eau interfoliaire en raison du vide poussé du microscope.

En réalité le facteur de structure est modulé par le facteur de diffusion de l'atome j (Eq. 3.10). Or ces facteurs f_j ne sont pas des constantes, mais varient selon une fonction décroissante en fonction de $1/d$, où d est la distance inter-réticulaire (Eq. 3.10 pour les rayons X) et dépendent du type de rayonnement utilisé. Ces valeurs $f_j(\theta)$ sont tabulées dans les Tables Internationales de Cristallographie (1973), mais peuvent être recalculées à partir de fonctions polynomiales pour le rayonnement X (1973; Waasmaier et Kirfel, 1995). Il est possible de déduire ces valeurs du facteur de diffusion pour le rayonnement électronique à partir de la relation donnée par (Drits, 1987) :

$$f_e(\mathbf{q}) = \left(\frac{me^2}{2h^2} \right) \left(\frac{1}{\sin \mathbf{q}} \right)^2 (Z - f_x) = 2.38 \cdot 10^{-10} \frac{Z - f_x}{\left(\frac{1}{2d} \right)^2} \quad \text{Eq. 3.17}$$

où f_e est le facteur de diffusion pour la diffraction des électrons ;
 f_x est le facteur de diffusion pour la diffraction des rayons X ;
 m et e la masse et la charge respectivement de l'électron ;
 h la constante de Planck ;
 \mathbf{q} l'angle de diffraction et d la distance inter-réticulaire correspondante ;
 1 la longueur d'onde du rayonnement X considéré ;
et Z est le nombre d'électrons de l'ion considéré, ex: $Z = 54$ pour Ba^{2+} .

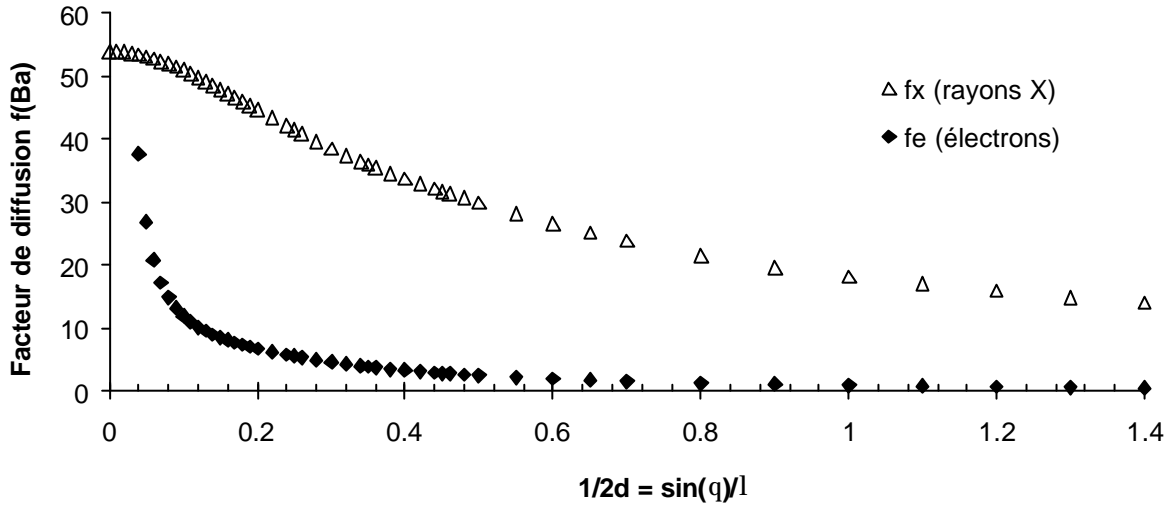


Figure 3.13 : Comparaison des facteurs de diffusion atomique pour un rayonnement X ou électronique.
Exemple du cation Ba^{2+}

La comparaison de l'évolution du facteur de diffusion f_x et f_e pour les rayons X et les électrons (Figure 3.13) montre que ce dernier décroît très vite avec $1/2d$. Il est donc nécessaire de la prendre en compte dans le calcul de l'intensité $I = F^2(hk\ell)$, même si l'on n'a qu'un seul type d'atome, afin de comparer les valeurs calculées aux intensités expérimentales estimées des réflexions $hk\ell$ du cliché de diffraction électronique.

3.5.3.3. fonctions de Patterson et potentiel électrostatique

Pour déterminer par le calcul la distribution des cations interfoliaires il est nécessaire de calculer la *densité électronique* $\langle r(xyz) \rangle$ qui est la transformée de Fourier inverse du facteur de structure :

$$\langle r(uvw) \rangle = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_\ell F(hk\ell) \exp[-2\pi i(hu + kv + \ell w)] \quad \text{Eq. 3.18}$$

Expérimentalement nous n'avons accès cependant qu'aux amplitudes de structure $|F(hk\ell)|^2$ (à partir de l'intensité des taches de diffraction) : c'est ce que l'on appelle le "problème des phases". Par analogie avec l'équation (Eq. 3.17) on définit $P(uvw)$ selon :

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_\ell F^2(hk\ell) \exp[2\pi i(hu + kv + \ell w)] \quad \text{Eq. 3.19}$$

$P(uvw)$, qui est le produit d'autoconvolution de $\langle r(xyz) \rangle$, est appelé *fonction de Patterson* (Drits, 1987) et représente la répartition électronique de la structure carrée. C'est une série de Fourier dont les coefficients sont les carrés des amplitudes du facteur de structure. Cette fonction de Patterson $P(uvw)$, dont les maxima correspondent aux vecteurs interatomiques dans le réseau direct, ne peut s'interpréter que dans quelques cas particuliers.

a) Fonction de Patterson $P(uv)$

Pour un cristal centrosymétrique, l'expression (Eq. 3.18) se simplifie :

$$P(uv) = \frac{1}{S} \sum_h \sum_k F^2(hk0) [\cos 2\pi(hu + kv) + \cos 2\pi(hu - kv)] \quad \text{Eq. 3.20}$$

Pratiquement, la connaissance de l'intensité des réflexions de diffraction hk permet de calculer la norme $|F(hk\ell)|^2$ du facteur de structure. Lorsque le cristal contient des atomes lourds (comme le baryum), l'interprétation des maxima de la fonction de Patterson $P(uv)$ pour le plan $hk0$ va nous renseigner sur les vecteurs entre ces atomes, et donc leur distribution.

L'étape la plus délicate consiste à déterminer de façon la plus juste possible, l'intensité relative des différentes taches de diffraction, sur une échelle allant de 0 à 10. Les moyens modernes, avec l'avènement des caméras CCD permettant d'enregistrer le cliché de

diffraction en format numérique facilitera cette étape en donnant accès à l'intensité précise de chacune des taches de diffraction.

b) Potentiel électrostatique $\langle r(\mathbf{xy}) \rangle$

L'interprétation de la fonction de Patterson permet nous venons de le voir de déterminer les positions approximatives des atomes lourds. La connaissance de ces positions offre alors la possibilité de calculer la phase φ du facteur de structure et donc d'accéder à la densité électrostatique, qui est l'image de la distribution des cations dans l'espace direct.

$$\langle r(\mathbf{xy}) \rangle = \frac{1}{S} \sum_h \sum_k \sum_\ell |F(hk0)| [\cos \mathbf{j} \cos 2\mathbf{p}(hx+ky) + \sin \mathbf{j} \sin 2\mathbf{p}(hx+ky)] \quad \text{Eq. 3.21}$$

Ces fonctions bidimensionnelles $P(uv)$ et $\langle r(\mathbf{xy}) \rangle$ ont été tracées sous la forme de cartes à l'aide d'une macro Excel fournie dans l'annexe E.

3.5.4. Visualisation à l'aide du logiciel CaRIne Crystallography

Afin de valider la distribution de cations interfoliaires déterminées à l'aide des méthodes empiriques décrites ci-dessus, nous reconstruirons le réseau réciproque à l'aide du logiciel *CaRIne Crystallography v3.1*, en définissant une distribution bidimensionnelle de centres diffuseurs. La comparaison de la disposition et de l'intensité des nœuds hk du réseau réciproque recalculé avec le motif de diffraction électronique expérimental nous permettra alors de valider nos résultats.

3.6. Méthodes de diffraction : ce qu'il faut retenir

Nous avons rappelé dans ce chapitre tout spécialement dédié à la diffraction les notions basiques de cristallographie, ainsi d'autres plus complexes comme l'interstratification de feuillets différents. Nous avons ensuite détaillé la procédure que nous suivrons tout au long de ce travail pour analyser les diffractogrammes X.

La prise en compte des positions angulaires des maxima de diffraction nous permettra dans un premier temps d'indexer les réflexions hkl et de déterminer les paramètres de maille de l'échantillon. La connaissance du mode d'empilement des feuillets nous amènera ensuite à proposer plusieurs modèles structuraux cohérents. La simulation de l'intensité et des profils de chaque réflexion, réalisée à l'aide de deux types de programmes **XND** (Rietveld) et **POWDINT** selon la quantité de défauts structuraux, nous permettra de choisir le modèle le plus probable, et d'en affiner les paramètres structuraux. Nous veillerons tout particulièrement à la validité notamment des distances inter-atomiques induites, en particulier pour les cations interfoliaires. L'observation et le décryptage des décalages de certaines réflexions théoriques par rapport aux positions des maxima expérimentaux nous renseigneront sur le degré d'ordre/désordre ainsi que sur la nature des défauts structuraux (fautes d'empilements et ininterstratifiés).

Enfin nous avons plus brièvement fait le point sur les particularités de la diffraction électronique, et décrit les méthodes assez empiriques que nous utiliserons pour étudier nos clichés SAED.

CHAPITRE 4: Birnessite : variations sur un thème...

Dans ce chapitre, nous avons souhaité faire le point des connaissances de la structure de la birnessite disponibles au début de ce travail afin de définir les échantillons que nous avons choisi d'étudier.

4.1. Birnessite : état des lieux

Comme nous l'avons souligné lors du premier chapitre, il existe plusieurs variétés de birnessite que nous allons décrire et classer.

4.1.1. Présentation des différentes variétés de birnessite recensées

Un diffractogramme des rayons X peut être considéré comme une « empreinte digitale » qui permet d'identifier un minéral ayant une structure interne donnée. L'existence de diffractogrammes X différents pour la birnessite témoigne de signatures cristallographiques différentes (Figure 4.1). Il existe donc plusieurs variétés de ce minéral, toutes appelées « birnessite » sans distinction alors qu'elles présentent des structures cristallographiques très différentes et donc des propriétés macroscopiques également différentes.

Dans la littérature, on recense déjà des symétries totalement différentes. Il y a quasiment toutes les possibilités (cf. Table 3.1) : **triclinique** (Lanson et al., 2002a), **monoclinique un feuillet** (Post et Appleman, 1988; Le Goff et al., 1994; Bartoli, 1997; Silvester et al., 1997; Drits et al., 1997a) ou **quatre feuillets** (Drits et al., 1998), **tétragonal** (Herbstein et al., 1971), **orthorhombique un feuillet** (Giovanoli et al., 1970a; Chukhrov et al., 1978; Chukhrov, 1979), ou **deux feuillets** (Kim et al., 1999; Kim et al., 2000), **rhomboédrique à trois feuillets** (Ching et al., 1995; Chen et al., 1996a; Chen et al., 1996b;

Ching et al., 1997; Kim et al., 2000), et **hexagonal un feuillet** (Silvester et al., 1997; Lanson et al., 2000; Lanson et al., 2002b) ou **deux feuillets** (Kim et al., 1999) !...

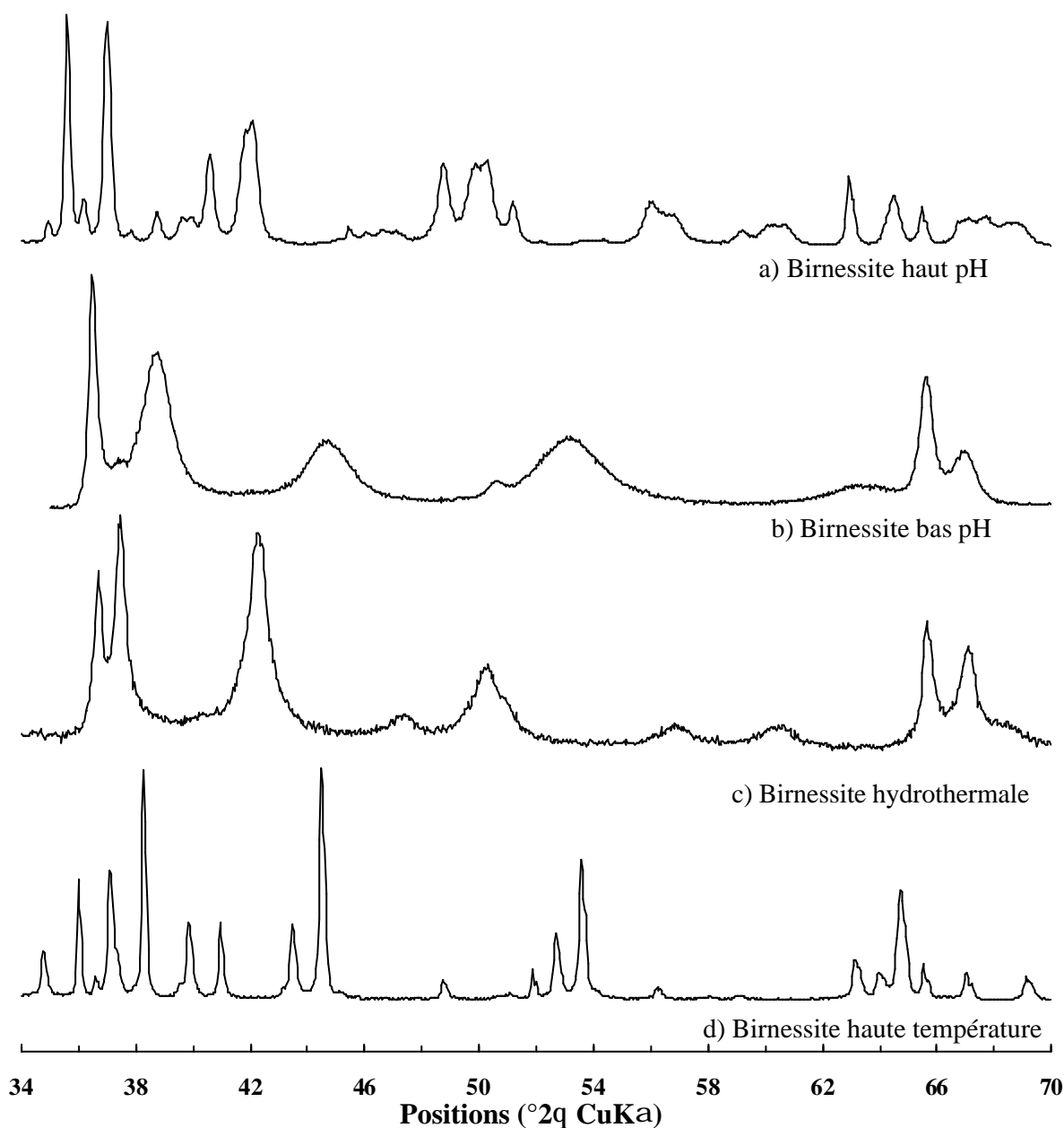


Figure 4.1 : Un exemple des différents diffractogrammes de rayons X caractéristiques de quatre variétés de birnessites synthétiques

Cependant, deux fiches ICDD, seulement, sont disponibles à ce jour (n°23-1046 (Giovanoli et al., 1970a) et n°43-1456 (Post et Veblen, 1990)), rendant pratiquement impossible l'identification de la birnessite dans les échantillons naturels, par exemple. Cette identification est rendue encore plus difficile par la proximité des raies basales de la birnessite

et de celles de la kaolinite ($d(001) = 7.14 \text{ \AA}$) qui est fréquente dans les sols. Notons que certains auteurs (Nesbitt et Banerjee, 1998; Banerjee et Nesbitt, 1999; Banerjee et Nesbitt, 2000) se réfèrent encore à la fiche ICDD n°18-802 (Bricker, 1965), effacée depuis plusieurs années, et remplacée depuis par la fiche n°23-1046. Cette fiche mentionnait notamment la présence d'une raie à 4.75 \AA , non indexée, qui ne peut appartenir à une birnessite.

4.1.2. Quels critères adopter pour une classification univoque ?

Au vu des symétries très hétéroclites recensées dans la littérature, il s'avérait nécessaire de trouver des critères cristallographiques permettant de distinguer et de classer ces différentes variétés de birnessite, puis d'étudier en détail la structure cristallographique de chacune d'elle. Pour cela nous allons rappeler dans un premier temps les caractéristiques principales des birnessites connues à ce jour.

4.2. Etude bibliographique : présentation de quatre familles de birnessite

Une synthèse bibliographique nous a permis de classer les différentes variétés de birnessite en quatre familles principales, que nous allons décrire dans les paragraphes suivants.

4.2.1. Variété "monoclinique" ou "triclinique" à 1 feuillet (1M ou 1T) : haut pH

La première variété possède un feuillet de symétrie orthogonale, et un empilement monoclinique 1M (ou triclinique 1T). Elle correspond à l'ensemble des birnessites « haut-pH » synthétisées à partir de l'oxydation du Mn(II) à haut pH (Giovanoli et al., 1970a; Post et Veblen, 1990; Kuma et al., 1994; Bartoli, 1997; Drits et al., 1997a; Feng et al., 1997a; Yang et Wang, 2001; Lanson et al., 2002a). Les feuillets non lacunaires de la birnessite contiennent des cations Mn hétérovalents, responsables de la charge foliaire (Figure 4.2) ainsi que de la

distorsion du feuillet, et distribués de façon régulière dans le feuillet, selon des rangées parallèles à l'axe b (Drits et al., 1997a; Drits et al., 1998; Lanson et al., 2002a).

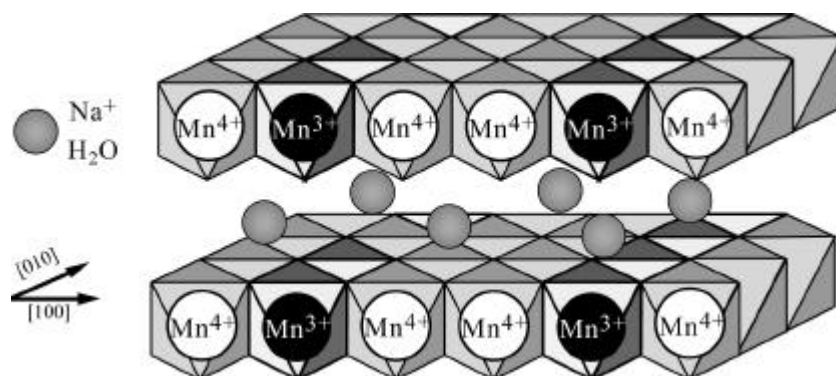


Figure 4.2 : Structure de la birnessite monoclinique haut pH

L'empilement dépend de la nature du cation compensateur hydraté, échangeable, localisé dans l'espace interfoliaire : pour le sodium c'est un empilement triclinique $1T$, pour le calcium c'est un empilement monoclinique à 4 feuillets ($4M$) et, pour les autres cations alcalins ou alcalino-terreux (K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Rb^+ , Cs^+ , Li^+), l'empilement est monoclinique à un feuillet ($1M$), avec un déplacement T_x variable entre $-0.214 a$ et $-0.315 a$ (Figure 4.3). Dans le cas de l'échange cationique avec l'ion Mg^{2+} la structure obtenue est en général un asbolane.

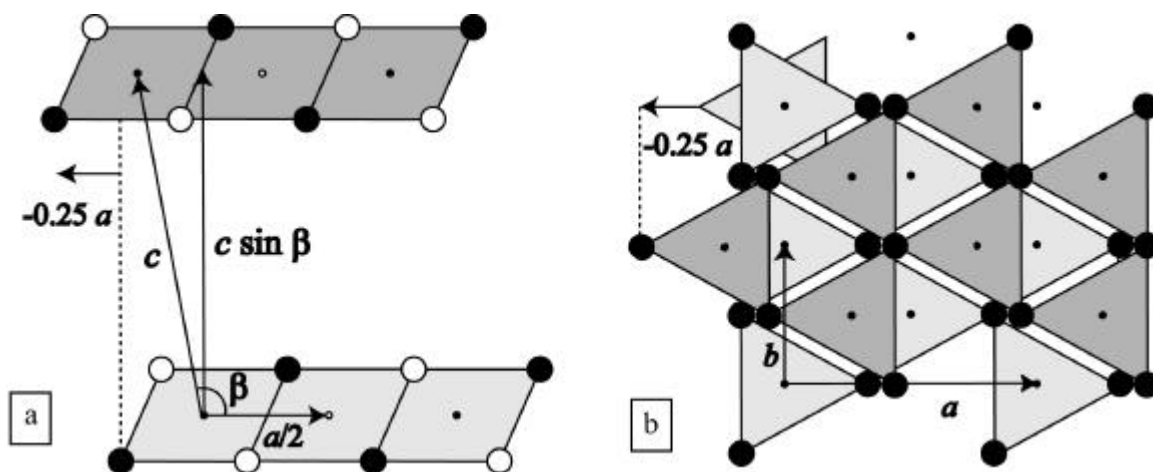


Figure 4.3 : Schéma de l'empilement $1M$, exemple d'un déplacement $T_x = 0.25 a$. (a) projection selon l'axe b , et (b) espace interfoliaire en projection sur le plan ab

La distribution périodique des charges dans le feuillet et l'espace interfoliaire, variable selon la nature du cation compensateur, induisent une surstructure (Post et Veblen, 1990;

Kuma et al., 1994; Drits et al., 1997a; Drits et al., 1998; Lanson et al., 2002a).

4.2.2. Variété "hexagonale" à 1 feuillet (1H) : bas pH

Dans la deuxième variété, le feuillet est de symétrie hexagonale et l'empilement orthogonal à un feuillet (polytype 1H). Cette structure est observée pour la famille de type Giovanoli équilibrée à bas pH (Silvester et al., 1997; Lanson et al., 2000), avec adsorption éventuelle de cations métalliques comme le fer, le plomb, le cadmium (Lanson et al., 2002b; Drits et al., 2002; Manceau et al., 2002), mais également le cobalt (Manceau et al., 1997) et l'arsenic (Tournassat et al., 2002).

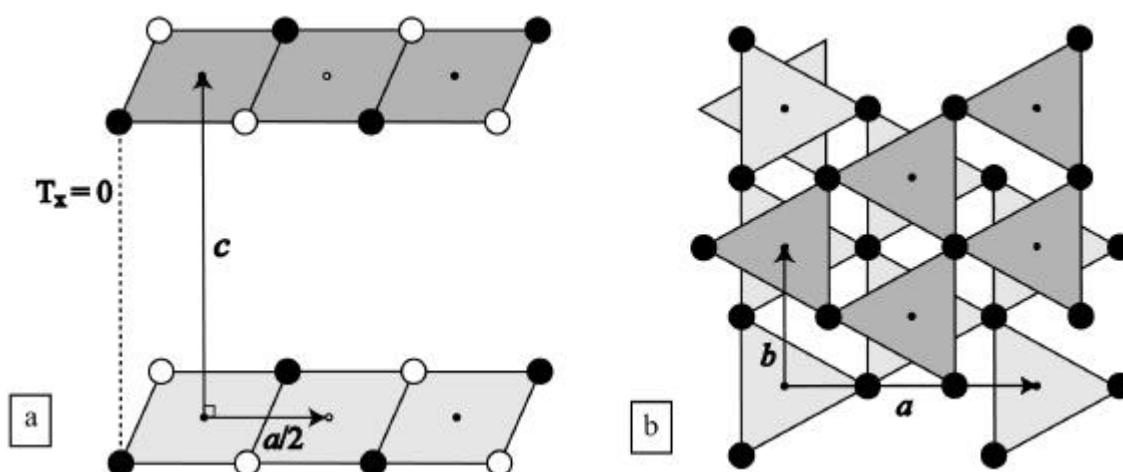


Figure 4.4 : Schéma (a) de l'empilement 1H des feuillets en projection selon l'axe b et (b) de la zone interfoliaire de la birnessite en projection sur le plan ab

Les cations ne sont plus échangeables. Ils sont liés aux feuillets sous la forme de complexes de sphère interne, en coordination octaédrique (O) et/ou tétraédrique (T), et situés le plus souvent au-dessus ou au-dessous des lacunes (1/6) créées par la dismutation (selon la réaction $2 \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$) et la migration d'une partie des cations Mn^{3+} (un Mn^{3+} sur deux dans les rangées initialement riches en Mn^{3+}) présents dans l'interfoliaire (Figure 4.5). Cette coexistence, pour Pb^{2+} ou Zn^{2+} par exemple, de différents types de coordination est une source d'ambiguïté si l'on souhaite utiliser la nomenclature basée sur la nature T, O ou P de ces sites interfoliaires.

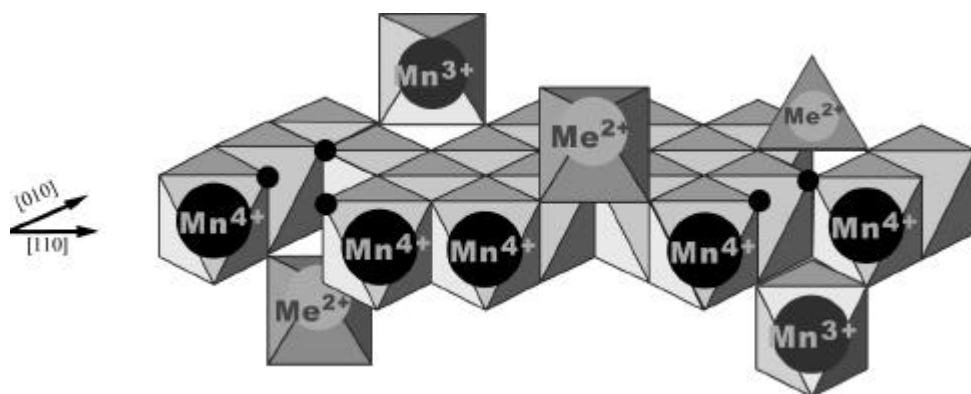


Figure 4.5 : Structure de la birnessite bas pH. Le cation interfoliaire Me^{2+} désigne des métaux lourds comme le Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , en coordination octaédrique ou tétraédrique

4.2.3. Variété "rhomboédrique" à 3 feuillets (3R)

La troisième variété présente un feuillet de symétrie hexagonale, mais un empilement monoclinique, ou rhomboédrique à trois feuillets (déplacement $T_x = -1/3 a$ d'un feuillet à l'autre) : structure 3R. Elle concerne la variété synthétisée par réduction du Mn(VII) en conditions hydrothermales douces (170°C 4 jours – Chen et al., 1996a). L'empilement, $-1/3 a$, est identique pour tous les cations alcalins ou alcalino-terreux testés, à l'exception de Mg^{2+} et Ca^{2+} pour lesquels le mode d'empilement est totalement différent (polytype 1H – § 7.4). Dans une telle structure, les cations interfoliaires sont en coordination prismatique (Figure 4.6).

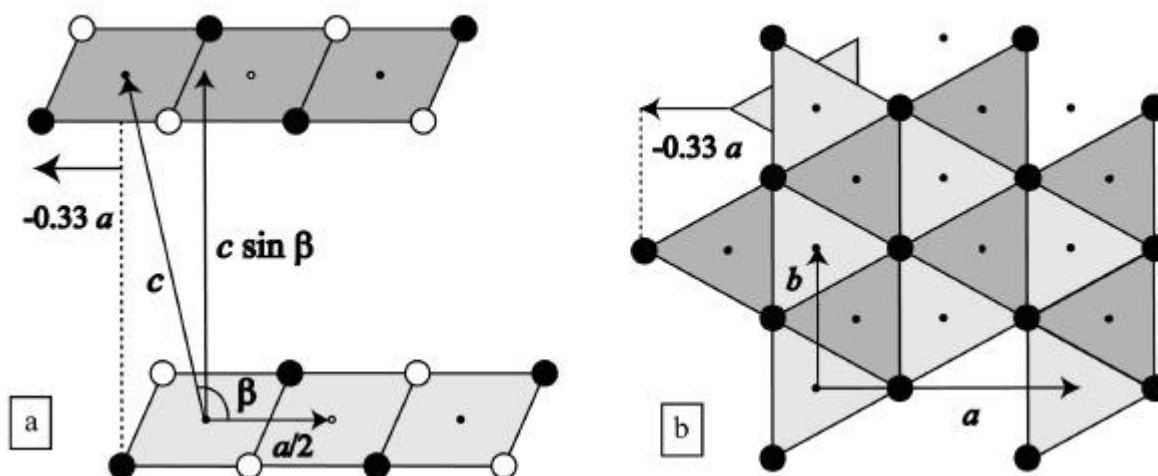


Figure 4.6 : Schéma de la birnessite hydrothermale. (a) empilement 3R des feuillets en projection selon l'axe b , (b) espace interfoliaire en projection sur le plan ab

La phase principale de la birnessite chargée en Zn^{2+} (Drits et al., 2002; Manceau et al., 2002; Lanson et al., 2002b) a une structure de type $3R_+$. Cette fois, les feuillets, de structure similaire à celle de la Figure 4.5, s'empilent avec une translation $+1/3 a$. Ce mode d'empilement est également observé, en état transitoire, pour la variété HBi à pH 5 (Lanson et al., 2002b).

4.2.4. Variété "hexagonale" ou "orthogonale" à deux feuillets (2H ou 2O)

Enfin, la 4^{ème} variété est obtenue par synthèse à haute température à partir du Mn(VII), avec un empilement orthogonal à deux feuillets, et un feuillet de symétrie hexagonale ou orthogonale selon la température de la pyrolyse durant la synthèse : structures de type 2H ou 2O (Figure 4.7).

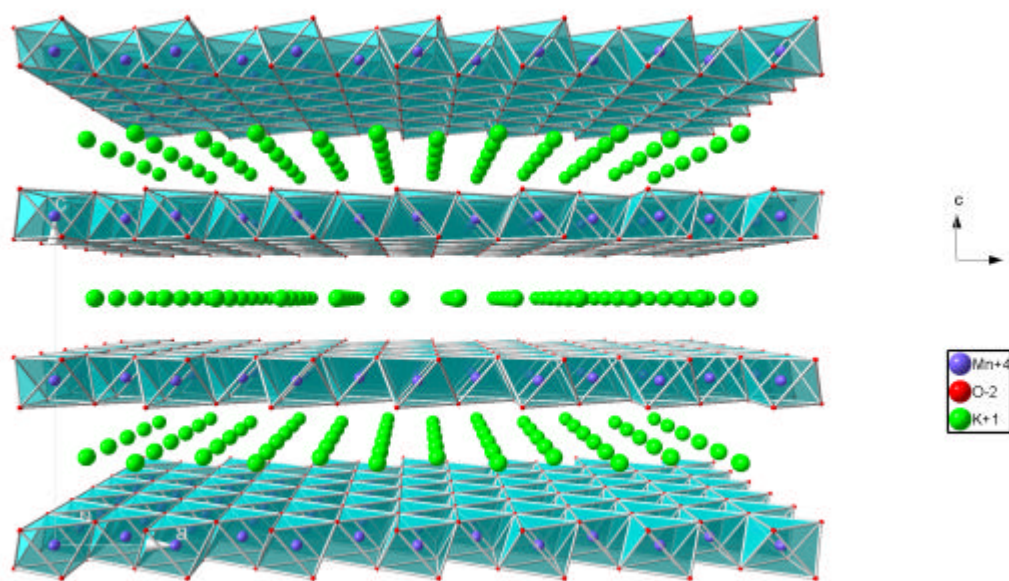


Figure 4.7 : Structure de la birnessite orthogonale à deux feuillets

La différence fondamentale avec les autres variétés est le fait que tous les feuillets ne sont pas orientés dans la même direction : les feuillets successifs sont tournés les uns par rapports aux autres de 180° autour de l'axe c perpendiculaire aux feuillets (Figure 4.8) fournissant un site prismatique pour le cation interfoliaire.

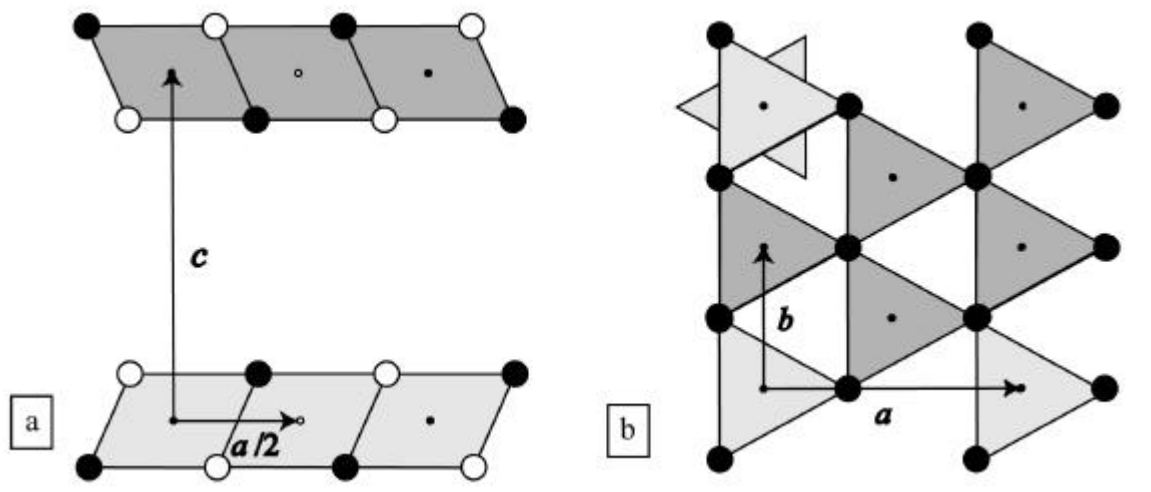


Figure 4.8 : Schéma de la birnessite haute-température (a) empilement 2H ou 2O des feuillets en projection selon l'axe b , (b) espace interfoliaire en projection sur le plan ab

4.3. Comparaison et classement des diverses variétés de birnessite

Nous venons de voir que l'existence de diffractogrammes X différents pour la birnessite (Figure 4.1) est bien la conséquence directe de structures cristallographiques totalement différentes. Il s'est donc avéré nécessaire de trouver des critères cristallographiques permettant de distinguer et de classer l'ensemble des variétés de birnessite, puis d'étudier plus systématiquement la structure cristallographique de chacune d'elle.

4.3.1. *Quels critères adopter pour une classification rapide et univoque ?*

Au vu des symétries existantes, deux critères de classification s'imposent : ce sont la symétrie du feuillet et le mode d'empilement de ces feuillets. Cette nomenclature paraît être la plus adaptée car l'enregistrement d'un simple diffractogramme des rayons X sur poudre, nécessaire à l'identification de toute phase cristalline, et de sa pureté, permet d'un seul coup d'œil de déterminer à quelle type de birnessite nous avons affaire. Tandis que la nomenclature présentée par Delmas et al. (1980) nécessite une étude cristallographique plus poussée afin de déterminer le type de site interfoliaire mis en jeu.

4.3.2. Classement des différentes variétés de birnessite en quatre familles














La Table 4.1 fait la synthèse de toutes les échantillons de birnessite synthétisés au début de ce travail, d'après les différents protocoles sélectionnés dans la littérature (§ 2.1).

Leur caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre nous a permis de les classer en quatre familles, selon deux critères pertinents : *la symétrie des feuillets* (hexagonale ou orthogonale) et *leur mode d'empilement* (orthogonal ou monoclinique, éventuellement triclinique), illustrés par les différents schémas.

Pour chaque échantillon, nous avons indiqué la nature du cation utilisé lors de la synthèse (Na^+ ou K^+), ou lors de l'échange cationique ($\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ par exemple). Les notations $\text{K}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+$ indiquent que l'échange cationique n'est que partiel. Le nombre indiqué à côté de chaque cation correspond à la translation entre deux feuillets successifs pour les empilements monocliniques (ou triclinique). Notons que celui-ci a lieu principalement selon l'axe a , et dans la direction négative.

4.3.2.1. Nomenclature adoptée pour les phyllomanganates

Si l'on reprend la nomenclature introduite par (Ramsdell, 1947) et déjà largement utilisée en minéralogie et plus spécifiquement pour les birnessites (Silvester et al., 1997; Drits et al., 1997a; Drits et al., 1998; Lanson et al., 2000; Lanson et al., 2002a; Lanson et al., 2002b), chaque variété peut être définie par le nombre de feuillets constituant la maille et une lettre représentant la symétrie globale de l'échantillon. Ainsi les variétés $1M$, $4M$, $1T$ désignent celles regroupées dans la 1^{ère} colonne de la Table 4.1, $2O$ et $2H$ celles de la deuxième colonne, $3R$ pour la troisième (avec éventuellement une distinction $3R_+$ et $3R_-$ si l'on souhaite spécifier la direction de l'empilement $+1/3 a$ ou plus communément $-1/3 a$) et enfin $1H$ pour la dernière colonne. Il est intéressant de noter qu'il n'existe pas de variété de birnessite $1O$ qui correspondrait à un empilement orthogonal à un feuillet de feuillets de symétrie orthogonale.

Feuillet Orthogonal ($a > b\sqrt{3}$)	Ortho- ou Hexagonal	Hexagonal ($a = b\sqrt{3}$)	Hexagonal
Empilement Monoclinique (1M-1T)	Orthogonal (2O, 2H)	Monoclinique (3R)	Orthogonal (1H)
<p><u>Oxydation de $Mn(OH)_2$:</u> <u>Haut pH (9-10) :</u></p> <p>Busérite : Na^+ (triclinique 0.5 b) $Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$???*</p> <p>Birnessite : $Na^+ -0.333$ (doublets tricliniques) $Na^+ \rightarrow K^+ -0.256 a$ $Na^+ \rightarrow Rb^+ -0.214 a$ $Na^+ \rightarrow Cs^+ -0.285 a$ $Na^+ \rightarrow Ba^{2+} -0.277 a$ $Na^+ \rightarrow Ca^{2+} OSOS^* (0.5 b)$ $Na^+ \rightarrow Li^+ -0.315 a$</p> <p><u>Vieillissement :</u> (pas de busérite) $Na^+ -0.333 a$ (M ou T) $Na^+ \rightarrow Ba^{2+} -0.288 a$ $Na^+ \rightarrow Sr^{2+} ???*$</p> <p><u>Réduction de MnO_4^- :</u> $Na^+ -0.333 a$</p> <p><u>Sol-gel :</u> $K^+ -0.256 a$ $K^+ \rightarrow Na^+ -0.333 a$</p>	<p><u>Haute température :</u></p> <p>K^+  $K^+ \rightarrow Na^+, K^+$ $K^+ \rightarrow Ca^{2+}, K^+$  $K^+ \rightarrow Li^+, K^+$</p> <p><u>Bas pH (4)</u>  $Na^+ \rightarrow H^+$</p> <p>  </p> <p>  </p>	<p><u>Hydrothermal :</u></p> <p>$Na^+ -0.333 a$ $K^+ -0.333 a$ $K^+ \rightarrow Cs^+ -0.333 a$ $K^+ \rightarrow Ba^{2+} -0.333 a$ $K^+ \rightarrow Sr^{2+} -0.333 a$ $K^+ \rightarrow Na^+ -0.333 a$ $K^+ \rightarrow Li^+ -0.333 a$</p> <p><u>Sol-gel :</u></p> <p>$Na^+ -0.333 a$ $Na^+ \rightarrow K^+ -0.333 a$</p> <p><u>Oxydation $Mn(OH)_2$:</u> <u>Bas pH :</u> $Na^+ \rightarrow$ Métaux lourds : $Zn^{2+} +0.333 a$</p>	<p><u>Birnessite naturelle</u></p> <p><u>Oxydation de $Mn(OH)_2$:</u> <u>Bas pH (2-5) :</u></p> <p>$Na^+ \rightarrow H^+$ $Na^+ \rightarrow Co^{2+}$ $Na^+ \rightarrow$ Métaux lourds : $Pb^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+}$</p> <p><u>Hydrothermal :</u> <u>Haut pH :</u></p> <p>$K^+ \rightarrow Ca^{2+}, K^+$  $K^+ \rightarrow Mg^{2+}, K^+$</p> <p>  </p> <p><u>Hydrothermal</u> <u>Bas pH (4)</u> $Na^+ \rightarrow H^+$</p>

4.4. Programme d'étude : choix des variétés de birnessite

Parmi chacune des quatre classes de birnessite, la structure cristallographique ne dépend que de la nature du cation interfoliaire, alors que le choix du protocole de synthèse peut conduire à des échantillons plus ou moins bien cristallisés. Nous n'étudierons donc que la variété de birnessite "caractéristique" correspondant à chacune des quatre familles, et ses variantes selon la nature du cation compensateur.

4.4.1. Etudes structurales existantes

Les variétés *1M* et *1H* ont déjà été longuement décrites dans d'autres études. Citons par exemple :

- Variété sodique triclinique *1T* : étude SAED et EXAFS publiée par (Silvester et al., 1997; Drits et al., 1997a) et étude XRD de (Lanson et al., 2002a) remplaçant celles de (Giovanoli et al., 1970a; Giovanoli et al., 1970b; Post et Veblen, 1990) ;
- Variété calcique *4M* : étude SAED et XRD publiée par (Drits et al., 1998) ;
- Variétés potassique, et rubidique *1M* : étude EXAFS et DRX (Bartoli, 1997) ;
- Variétés bas pH *1H* : études chimie + EXAFS (Silvester et al., 1997) et DRX (Lanson et al., 2002b) ;
- Variété bas pH chargée en cobalt *1H* : étude chimie + EXAFS (Manceau et al., 1997)
- Variétés bas pH chargées en métaux lourds (Pb, Cd, Fe : *1H* ; et Zn : *3R₊*) : étude couplée XRD / SAED / EXAFS / Chimie : (Drits et al., 2002; Manceau et al., 2002; Lanson et al., 2002b).

Trois affinements Rietveld ont été proposés pour des birnessites synthétisées à très haute température : *2H* (Kim et al., 1999) ; et *3R* et *2O* (Kim et al., 2000). Une étude structurale plus restreinte a été proposée pour la birnessite hydrothermale *3R* (Chen et al., 1996a; Chen et al., 1996b).

4.4.2. Les protocoles de synthèse écartés du programme d'étude

Parmi les variétés de birnessite dont la qualité cristalline est suffisante pour envisager la possibilité d'une étude structurale approfondie, celles synthétisées à partir de la réduction

en solution de MnO_4^- (Luo et al., 1999; Ma et al., 1999a – 1^{ère} colonne 1M de la Table 4.1) présentent des diffractogrammes X, et donc des structures, similaires à ceux de la variété obtenue par oxydation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (Table 4.1, même colonne 1M) et n'ont donc pas été retenues pour ce travail.

Le procédé sol-gel (réduction du Mn(VII) par le glucose) a été suivi pour synthétiser deux échantillons (de qualité cristalline moyenne, en particulier pour K^+) à partir du permanganate de sodium et de potassium respectivement.

Curieusement, les variétés NaBi et KBi obtenues ne semblent pas appartenir à la même variété de birnessite (Figure 4.9). En effet, la variété potassique semble cristalliser dans une structure 1M caractérisée par un feuillet orthogonal (le degré d'oxydation moyen mesuré du manganèse est égal à 3.6) et une translation $T_x = -0.25 a$ comme pour la variété potassique synthétisée à partir du protocole de Giovanoli (1^{ère} colonne). Au contraire, la variété sol-gel sodique appartient à la 3^{ème} variété : c'est un polytype 3R (rhomboédrique à trois feuillets, comme la variété synthétisée en conditions hydrothermales douces à partir du permanganate). La symétrie des feuillets est hexagonale (le degré d'oxydation moyen mesuré du manganèse est égal à 4.0) et les feuillets sont empilés selon une translation $T_x = -0.33 a$.

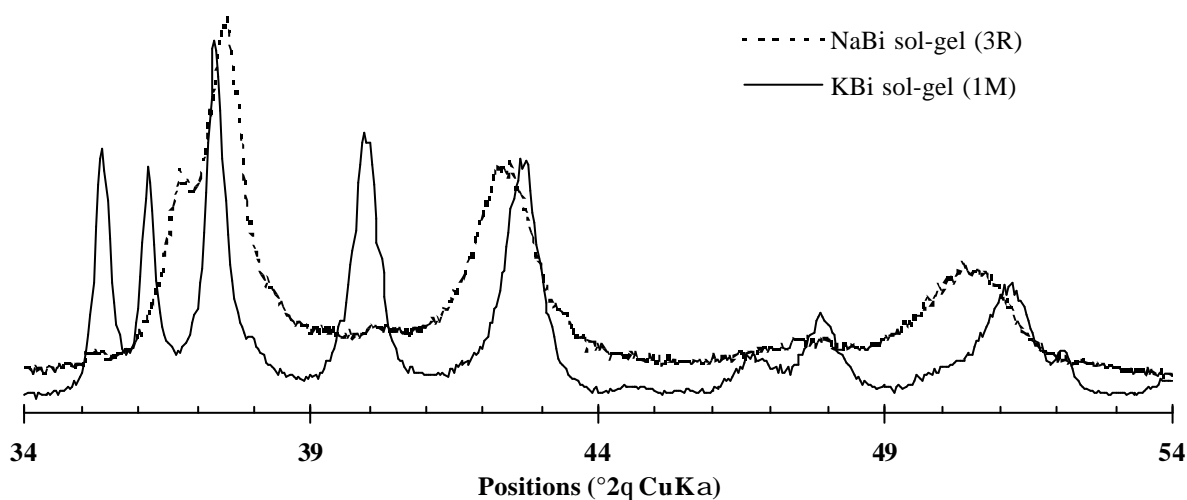


Figure 4.9 : Diffractogrammes de rayons X des variétés de birnessite sol-gel : variété potassique 1M (trait continu) et variété sodique 3R (pointillés)

Il est intéressant de noter, de plus, que cette symétrie du cristal dépend de la nature du cation initial lors de la synthèse, et est conservée lors de l'échange cationique : les

échantillons NaBi-éch et KBi-éch après échange appartiennent aux variétés $1M$ (ou $1T$ non résolu) et $3R$, respectivement. Il serait intéressant de voir quelle variété serait obtenue lors d'une synthèse à partir du permanganate de calcium CaMn_2O_8 , car le cation Ca^{2+} semble avoir une influence relativement élevée sur le type de structure obtenue ((Drits et al., 1998), et chapitres 5, 7 et 10).

Les tables d'indexation de ces variétés, qui ne seront pas étudiées plus en détail dans la suite de ce travail, sont données dans l'annexe D.

4.4.3. Choix d'étude

Etant donné qu'un grand nombre d'études structurales ont été menées très récemment sur les birnessites $1M$ et $1H$ (1^{ère} et 4^{ème} colonne de la Table 4.1), notre choix d'étude a porté essentiellement sur les variétés de birnessite formées selon deux protocoles de synthèses récents, représentatives de structures $3R$ (conditions hydrothermales douces) et $2H$ - $2O$ (haute-température) dont les caractéristiques structurales ont été approfondies par simulation de leurs diffractogrammes X.

Nous nous intéresserons tout de même à la birnessite-Ba (*a priori* $1M$) obtenue par oxydation de Mn(II) qui présente des surstructures complexes que nous étudierons par diffraction des électrons.

4.5. Bilan partiel : choix d'étude et organisation des étapes suivantes

La comparaison des diffractogrammes X des différentes variétés de birnessites synthétisée au début de ce travail nous a permis de classer celles-ci en quatre familles ($1M$ - $4M$ - $1T$, $2O$ - $2H$, $3R$ et $1H$) selon deux critères structuraux : la symétrie des feuillets et leur mode d'empilement (Table 4.2).

		Mode d'empilement		
		Monoclinique (Triclinique)	Orthogonal $a = b = 90^\circ$	
Symétrie du feuillet ($\gamma = 90^\circ$)	Orthogonal $a > b\sqrt{3}$	Polytype M ou T		Polytype O
	Hexagonal $a = b\sqrt{3}$	Polytype R		Polytype H

Table 4.2 : Classification des différentes variétés de birnessites selon deux critères cristallographiques : la symétrie des feuillets de manganèse et leur mode d'empilement

L'essentiel du travail de cette thèse a été consacré à l'étude de trois variétés de birnessite (Table 4.3) afin d'approfondir la connaissance des caractéristiques structurales de ces différentes occurrences.

Tout au cours du chapitre 5, nous nous intéresserons d'abord à la variété la plus étudiée jusqu'à présent : la birnessite monoclinique sodique. Nous nous attarderons quelques instants sur la structure cristallographique de l'état totalement hydraté, la busérite sodique, qui est le précurseur lors de la synthèse de la birnessite. Puis nous décrirons quelques nouveaux résultats concernant la birnessite sodique, état partiellement déshydraté de la busérite.

Au chapitre 6, nous proposerons une synthèse comparative des résultats des études antérieures réalisées sur les birnessites « monocliniques » obtenues après échange cationique, avant d'étudier plus spécifiquement la birnessite échangée au baryum, en couplant les techniques de diffraction des rayons X et des électrons. Nous nous intéresserons alors tout particulièrement à la distribution périodique des charges foliaires et interfoliaires responsable des surstructures complexes observées en SAED.

Les chapitres suivants s'attarderont plus en détail sur les deux variétés encore peu étudiées jusque là. Le chapitre 7 sera entièrement consacré à l'étude par diffraction des rayons X de la variété hydrothermale dont la structure présente d'intéressantes variations selon la nature du cation interfoliaire (polytype $3R$ ou $1H$).

Les chapitres 8 et 9 concerneront les variétés haute-température $2H$ et $2O$, avec l'étude cristallographique dans un premier temps d'échantillons homogènes (chapitre 8) puis la description des différents types d'hétérogénéités rencontrées (chapitre 9). Nous présenterons notamment un nouveau type d'hétérogénéités structurales.

Enfin, il nous faudra consacrer le dernier chapitre de ce manuscrit au bilan de ce travail. A cet égard, il nous semble intéressant d'étudier l'influence du protocole de synthèse sur la structure cristallographique de la birnessite. Nous essaierons en particulier de mettre en

évidence les différents liens existant entre les conditions physico-chimiques au moment de la synthèse et les propriétés cristallographiques du matériau obtenu.

Variété de birnessite	Chapitre consacré
Busérite sodique $1T$	Chapitre 5
Birnessite sodique $1M-1T$	
Birnessites « monocliniques » $1M$ échangées	Chapitre 6
Birnessite $1M$ échangée au baryum	
Birnessites rhomboédriques $3R$ et hexagonales $1H$: variations selon la nature du cation	Chapitre 7
Birnessite $2O$ homogène : 1000°C	Chapitre 8
Birnessite $2H$ homogène : 800°C	
Birnessite hétérogène : 1000°C	Chapitre 9
Birnessites hétérogènes : 800 et 700°C	
Bilan : relations entre paramètres chimiques lors de la synthèse et structures cristallographiques	Chapitre 10

Table 4.3 : Les variétés de birnessite étudiées : organisation des prochains chapitres

CHAPITRE 5: La busérite et la birnessite sodiques

Avant de nous intéresser à la birnessite « monoclinique » saturée au baryum, au chapitre 6, nous avons voulu jeter un œil sur la structure de la busérite sodique, composé précurseur de cette variété de birnessite. Puis nous nous sommes attardés quelques instants sur la birnessite sodique, à partir de laquelle les échantillons étudiés au chapitre suivant ont été obtenus.

5.1. Quelques mots sur la busérite sodique

Dans ce paragraphe, nous ne chercherons pas à résoudre la structure cristallographique encore incertaine de la busérite. Nous nous contenterons de donner quelques pistes qui, au regard des similitudes constatées avec la birnessite calcique, décrite en détail par Drits et al. (1998), nous ont conduits à modifier la maille élémentaire proposée jusque là pour la busérite sodique.

5.1.1. La busérite sodique : état des lieux

5.1.1.1. Importance d'une étude structurale de la busérite

La busérite est un phyllomanganate hydraté qui possède deux couches de molécules d'eau entre ses feuillets distants d'environ 10 Å. Sa structure est instable et se transforme en birnessite dont elle est le précurseur dans la synthèse par oxydation de Mn^{2+} en milieu basique. Cette transition, par déshydratation partielle avec perte d'une couche d'eau dans l'espace interfoliaire, a lieu dès que le taux d'humidité relative devient inférieur à 75 % (Hunsoo, 1994), et est totalement irréversible.

D'après Paterson et al. (1994), les busérites potassiques et bariques n'existent pas. Cependant, leurs analyses en diffraction X sur des préparations orientées ont été réalisées avec un taux d'humidité relatif de 50 % seulement. D'après les travaux de Hunsoo (1994), il est alors difficile d'affirmer que la déshydratation partielle n'a pas déjà eu lieu. Nous avons donc vérifié ces affirmations en enregistrant le diffractogramme X de deux phyllomanganates potassiques dans une atmosphère contrôlée à 80 % d'humidité relative. Ces échantillons, l'un synthétisé directement par oxydation de Mn^{2+} en milieu KOH, et l'autre obtenu par échange cationique à partir de la busérite sodique, présentent bien une périodicité d'environ 7 Å, validant ainsi les résultats de Paterson et al. (1994).

Il est possible de rapprocher le comportement de la busérite avec celui bien connu de la smectite. La smectite potassique ne contient toujours qu'une seule couche d'eau interfoliaire ($d(001) = 10\text{-}13 \text{ Å}$), même pour un taux d'humidité relatif (HR) de 80 %, tandis que les feuillets de la smectite sodique gonflent de 10 Å jusqu'à 16 Å vers 80 HR (Sato et al., 1992), en passant d'une à deux couches d'eau. Enfin, la smectite calcique est extrêmement hydratée (15-18 Å) et contient trois couches de molécules d'eau dès 40 HR. De façon similaire, la busérite calcique possède un domaine d'existence beaucoup plus grand que les autres busérites et conserve ses deux couches d'eau (10 Å) au moins jusqu'à 40 HR.

Nous pouvons donc dire que, comme dans le cas des smectites, plus le cation interfoliaire est hydraté ($\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+}$), et plus le domaine d'existence de la busérite est important. La principale différence, en plus du fait que le caractère gonflant de la busérite est tout de même moins marqué, est que la déshydratation partielle en birnessite ($\sim 7 \text{ Å}$) est irréversible.

5.1.1.2. Structure de la busérite : maille et structure de l'interfeuille

La structure réelle de la busérite sodique est encore incertaine. Seules quelques rares études ont été consacrées à ce jour à ce minéral du fait de son faible domaine de stabilité (Hunsoo, 1994; Paterson et al., 1994). Ces études suggèrent que la structure de la busérite est similaire à celle de la birnessite, monoclinique à un feuillet, avec deux couches d'eau entourant le cation interfoliaire. Drits et al. (1998) proposent une maille monoclinique $1M$, avec $a = 5.223 \text{ Å}$, $b = 2.854 \text{ Å}$, $c = 10.265 \text{ Å}$, $\beta = 98.6^\circ$ ($c \cdot \cos \beta / a = -0.294$) et $\text{Na}_{0.30}(\text{Mn}^{4+}_{0.69}\text{Mn}^{3+}_{0.31})\text{O}_{-2}$.

La structure de l'espace interfoliaire est également inconnue. Certains auteurs (Wong et Cheng, 1992; Hunsoo, 1994) pensent que le cation compensateur, en coordination octaédrique dans l'espace interfoliaire, est lié au feuillet manganèse, au-dessus et/ou en dessous des sites octaédriques lacunaires du feuillet. L'inconvénient de ce modèle est qu'il suppose la présence d'une quantité importante de lacunes foliaires (au minimum 0.15 lacunes pour 0.3 Na^+). Hunsoo (1994) a utilisé un tel modèle de feuillet lacunaire pour son étude de la busérite. Il a conclu que la déshydratation de la busérite sodique, calcique ou magnésienne, avait lieu en plusieurs étapes, et en a déduit que la structure de la busérite comprenait trois couches de molécules d'eau interfoliaires, plus ou moins fortement liées à la structure. Il a proposé alors un modèle de déshydratation de la busérite en un phyllomanganate 7\AA , dont la structure interfoliaire est cependant incompatible avec celle de la birnessite sodique. En effet, la structure de la birnessite sodique était à l'origine supposée comme étant analogue à celle de la chalcophanite, dont $1/7$ des octaèdres MnO_6 constituant les feuillets sont vacants. Or nous savons maintenant, depuis les études de Post et Veblen (1990), Silvester et al. (1997), Drits et al. (1997a) et Lanson et al. (2002a) que la structure de la birnessite sodique ne contient pas, ou très peu, de lacunes foliaires. Il est donc naturel de supposer que les feuillets de la busérite sodique ne sont pas lacunaires.

Le schéma le plus généralement admis pour la busérite est un modèle dans lequel le cation compensateur occupe un site au milieu de l'espace interfoliaire, entouré de deux couches d'eau le séparant du feuillet. C'est ce modèle que nous avons utilisé dans les calculs de diffraction, car il est compatible avec la structure non lacunaire de la birnessite et en accord avec la distribution classique des espaces interfoliaires dans les smectites.

5.1.2. Acquisition des données de diffraction X en humidité contrôlée

L'étude de la busérite nécessite de maintenir une atmosphère très humide afin d'inhiber la transition irréversible busérite $\sim 10\text{\AA} \rightarrow$ birnessite $\sim 7\text{\AA}$. Le diffractogramme de rayons X sur poudre de la busérite sodique a été enregistré dans la chambre *Anton Paar TTK 450* du diffractomètre, à une humidité relative maintenue au-dessus de 80 % afin de prévenir toute déshydratation. L'intensité extrêmement faible des réflexions à 6.9\AA et 3.8\AA , visibles dans la partie "petits angles" du diffractogramme de la busérite montré Figure 5.2, atteste de la déshydratation négligeable de la busérite pendant l'acquisition, cette raie correspondant

vraisemblablement à la birnessite (la raie 002 dans une maille de surstructure $A = 3a$ devrait se situer. 12 courts enregistrements dans la région angulaire de $5-90^\circ 2\theta$, avec un temps de comptage de 4 secondes par pas de 0.04° , a permis de s'assurer de la stabilité de la structure au cours du temps.

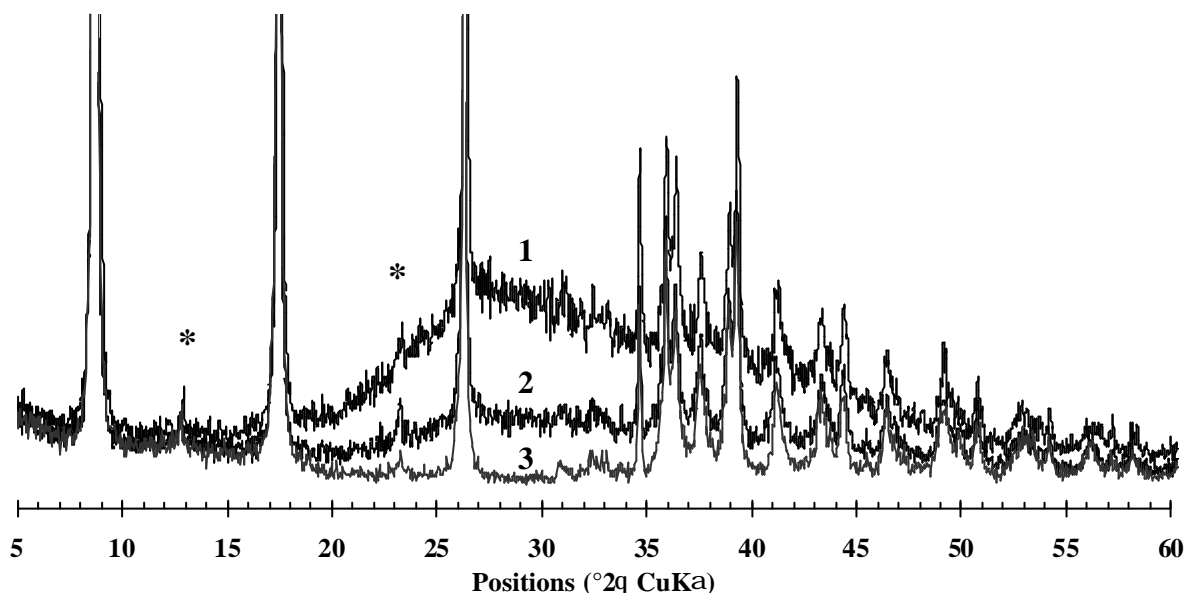


Figure 5.1 : Diffractogrammes X de la busérite : disparition de l'anneau de diffusion au cours des trois premiers enregistrements de 2h30 chacun. Les étoiles (*) indiquent les réflexions basales qui peuvent être attribuées à la birnessite.

Les deux premiers enregistrements présentent un anneau de diffusion important entre 20° et $50^\circ 2\theta$ (Figure 5.1), dû à l'eau présente entre les grains de l'échantillon, et qui disparaît dès le troisième enregistrement. Les dix dernières acquisitions, identiques, ont donc été additionnées afin de totaliser un temps de comptage de 40 sec/pas.

5.1.3. Détermination de la maille cristalline : échec de l'indexation dans une maille 1M

Dans la région angulaire $5^\circ-30^\circ 2\theta$, Figure 5.2, les trois maxima intenses à 8.7° , 17.5° et 26.3° , correspondent aux réflexions basales 001, 002 et 003. La périodicité le long de l'axe c^* perpendiculaire au feuillet, égale à 10.2 \AA , est caractéristique de la busérite.

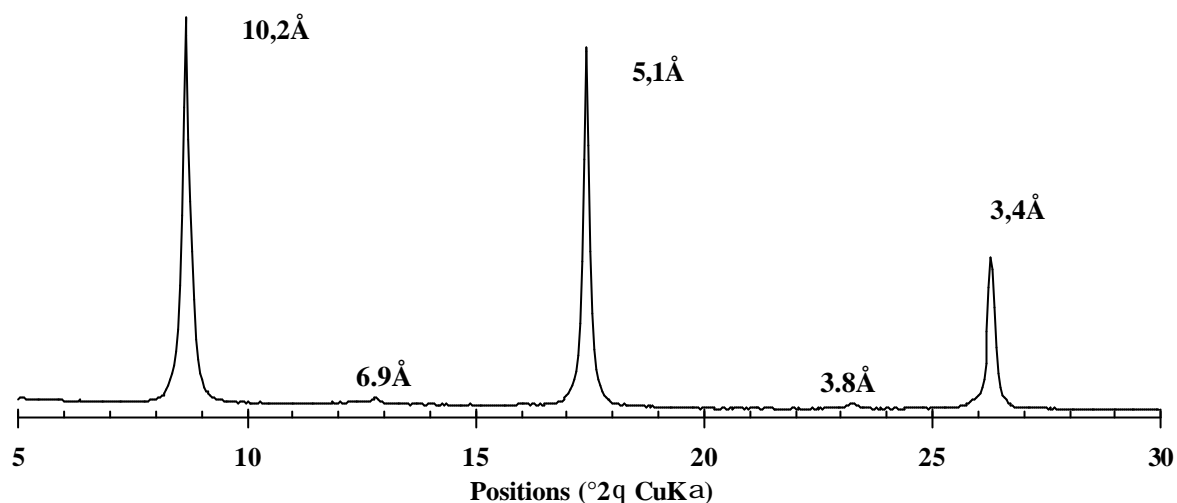


Figure 5.2 : partie petits angles du diffractogramme des rayons X de la busérite. Les réflexions à 6.9 Å et 3.8 Å ne peuvent être attribuées à la birnessite sodique.

Dans la région 30° - 90° 2θ , le diffractogramme contient des réflexions hkl de plus faible intensité, que nous avons dans un premier temps essayé d'indexer dans une maille 1M similaire à celle proposée par (Drits et al., 1998), avec $a = 5.224$ Å, $b = 2.854$ Å, $c = 10.265$ Å, $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ et $\gamma = 98.6^{\circ}$ ($T_x = c \cdot \cos \gamma / a = -0.294$ et $T_z = d(001) = 10.150$ Å – Table D1 annexe D). Le diffractogramme calculé pour une telle maille, Figure 5.3, montre que les positions des réflexions hkl ne sont pas toutes correctement reproduites.

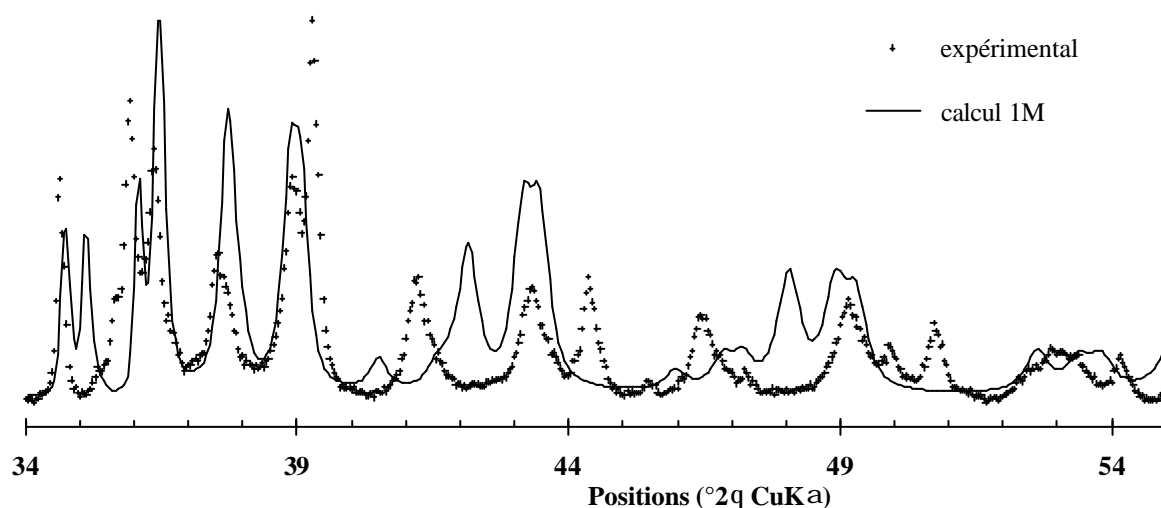


Figure 5.3 : Indexation et comparaison du diffractogramme expérimental avec celui calculé pour le polytype 1M avec $a = 5.224$ Å, $b = 2.854$ Å, $c = 10.265$ Å, $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 98.6^{\circ}$ et $T_x = c \cdot \cos \gamma / a = -0.294$

Les échecs systématiques d'indexation en utilisant une maille $1M$ similaire à celle proposée par Drits et al. (1998), nous ont convaincus qu'aucun polytype monoclinique à un feuillet ne pouvait permettre d'indexer l'ensemble des réflexions du diffractogramme.

5.1.4. Similitudes avec la birnessite calcique : application de la même démarche

Les similitudes avec le diffractogramme de rayons X de la birnessite calcique, Figure 5.4, nous ont amenés à nous inspirer de la démarche de Drits et al. (1998) pour déterminer le mode d'empilement des feuillets dans la busérite.

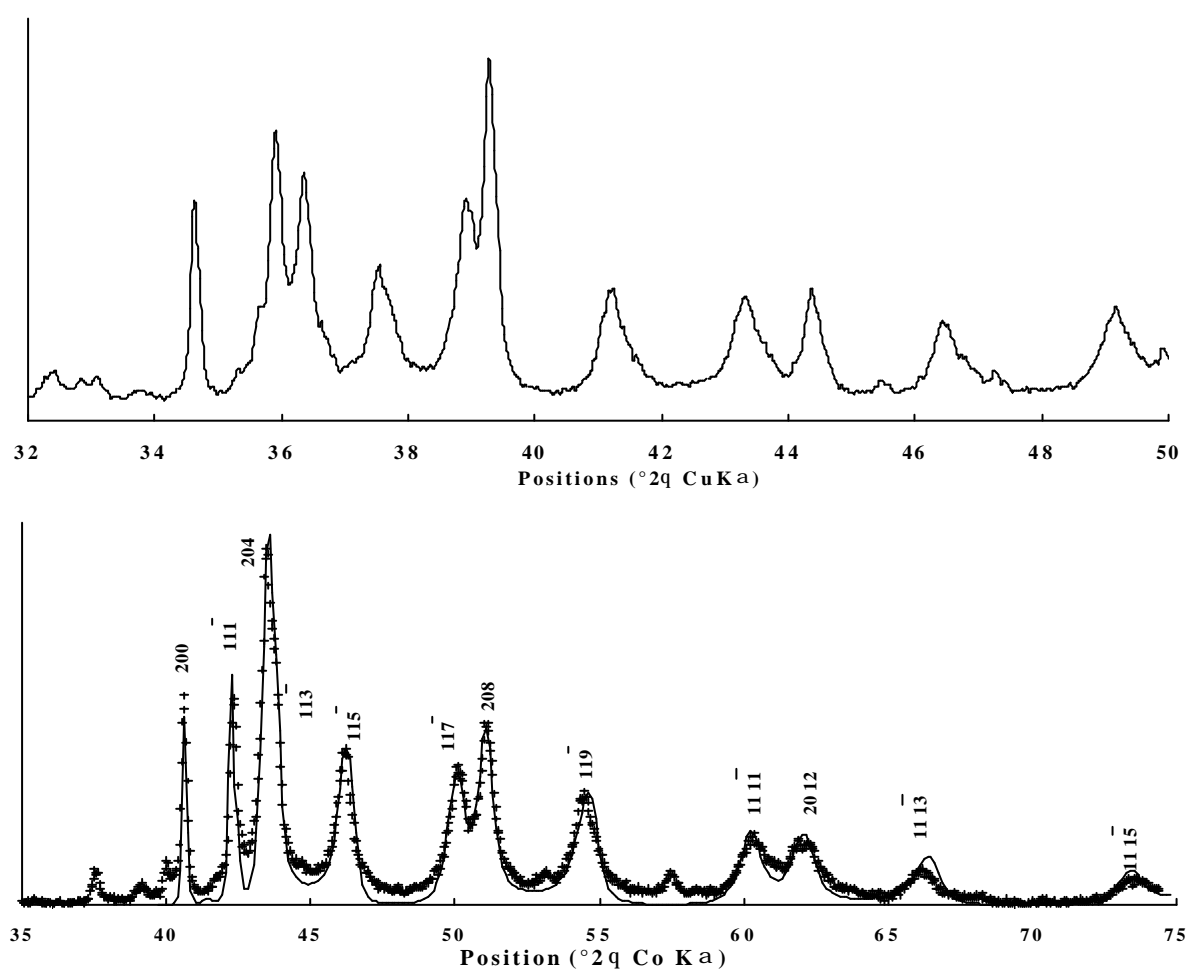


Figure 5.4 : Comparaison des diffractogrammes de la busérite sodique (en haut) et de la birnessite calcique (en bas – Drits et al., 1998, figure 12).

5.1.4.1. Indexation de la busérite en termes de deux polytypes 1M

Après l'échec de l'indexation des réflexions du diffractogramme de NaBu dans une maille 1M, nous avons considéré la possibilité de la coexistence de deux polytypes à un feuillet. Comme pour CaBi, nous avons pu déterminer une maille de type I, avec $a = 5.171 \text{ \AA}$, $b = 2.848 \text{ \AA}$, $c = 10.152 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 90.85^\circ$ ($T_x = -0.029 a$ et $T_z = c \sin \gamma = d(001) = 10.153 \text{ \AA}$). La Figure 5.5 montre que celle-ci permet seulement de reproduire la position des réflexions $20\pm\ell$, comme c'était le cas pour CaBi. Cependant nous n'avons pas été en mesure de déterminer une maille type II satisfaisante permettant de reproduire les réflexions $11\pm\ell$, celles-ci étant toujours un peu décalées par rapport aux réflexions expérimentales.

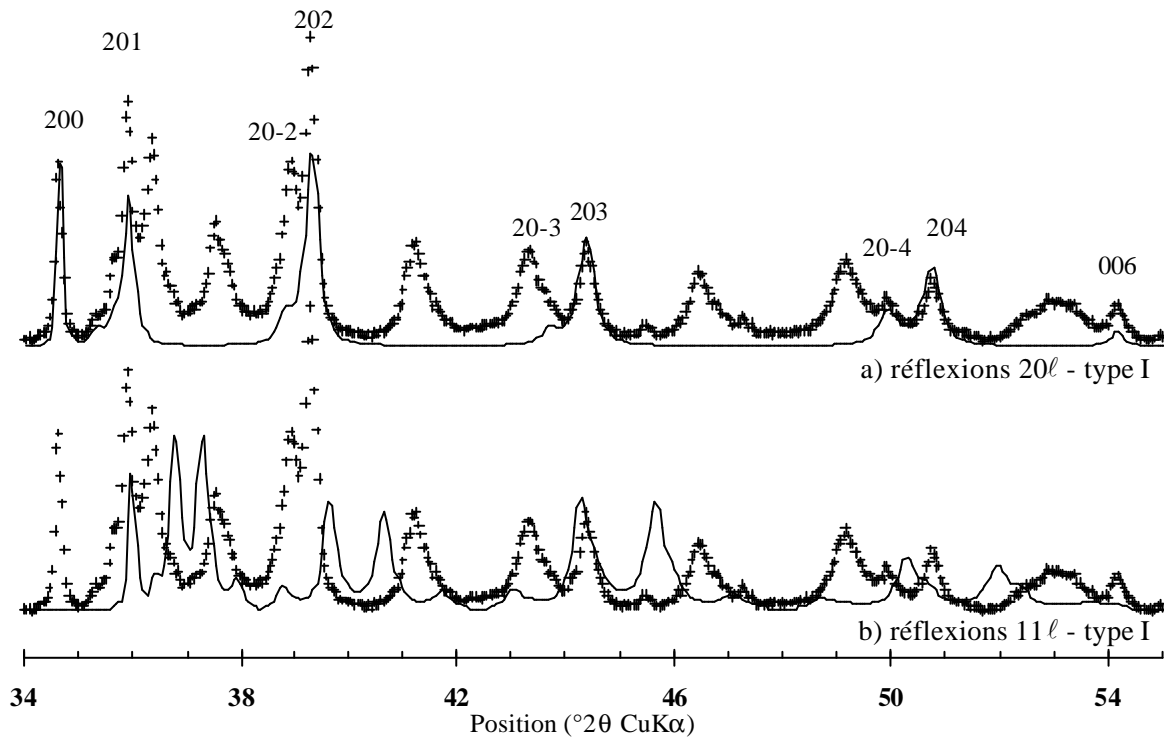


Figure 5.5 : calcul du diffractogramme de la busérite pour un empilement 1M type I (a) réflexions 20ℓ et -20ℓ et (b) réflexions 11ℓ , $1-1\ell$, -11ℓ , et $-1-1\ell$.

5.1.4.2. Introduction d'un déplacement des feuillets selon l'axe b

Par analogie avec CaBi (Drits et al., 1998), nous avons alors supposé l'existence de translations selon l'axe b qui n'affectent ni les positions ni les intensités relatives des

réflexions $\pm 20\ell$ bien reproduites pour la maille $1M$ type I. Nous avons donc considéré pour la busérite sodique une maille $1T$ (correspondant à un empilement à proche d'une structure à quatre feuillets), avec $a = 5.171 \text{ \AA}$, $b = 2.848 \text{ \AA}$ caractérisée par les translations interfoliaires $T_x = -0.029 a$, $T_y = 0.25 b$ et $T_z = c \cdot \sin \beta = 10.1525 \text{ \AA}$. Cependant, des décalages systématiques des réflexions $1\pm 1-\ell$ sont constatés (Figure 5.6a). Nous pouvons remarquer que le comportement des réflexions $11-\ell$ n'est pas le même selon que la valeur de ℓ . Pour $\ell = 4n-1$ on observe un décalage des pics vers les grands angles, tandis que pour $\ell = 4n+1$ la position est à peu près correcte. Les raies 20ℓ avec $\ell = 4n$ sont en phases avec les maxima expérimentaux. Ce comportement rappelle beaucoup celui observé par Drits et al. (1998) pour CaBi.

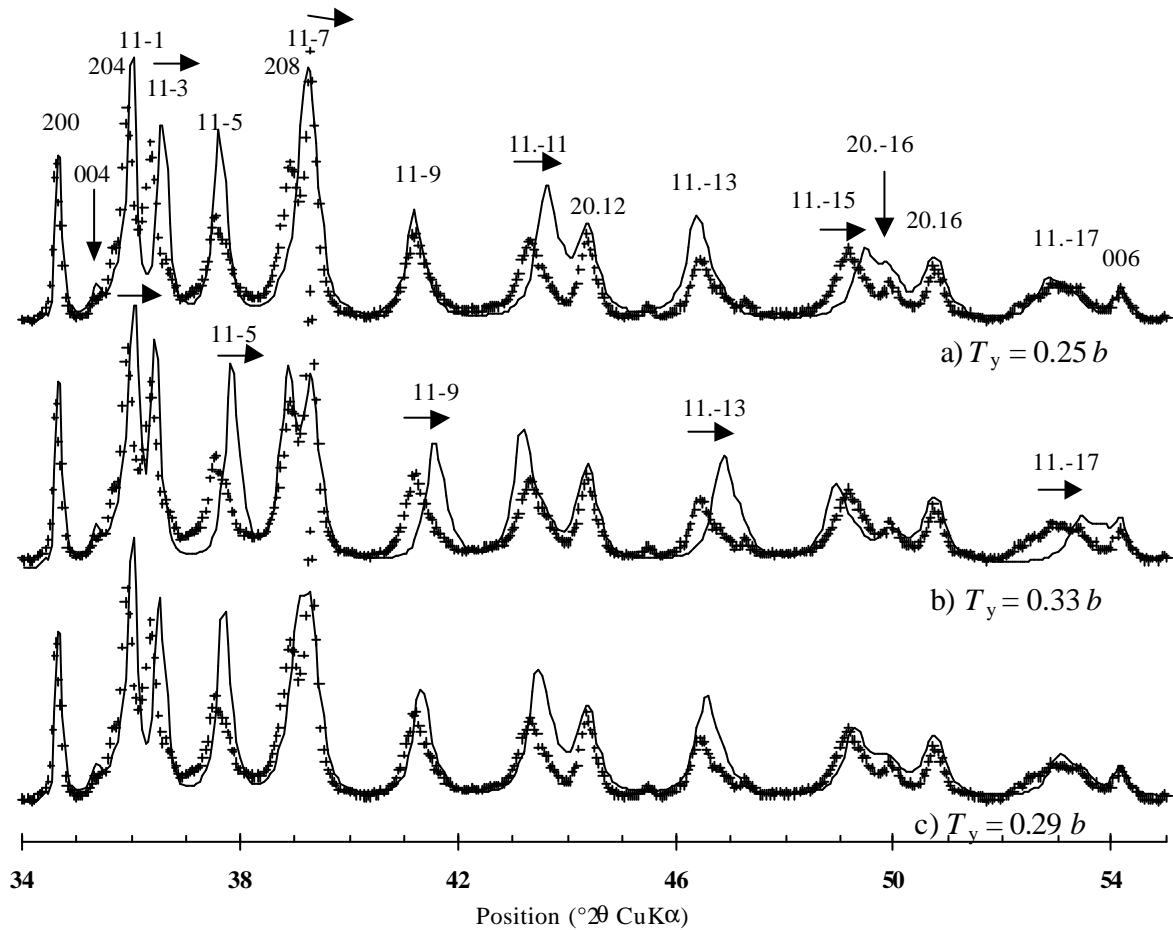


Figure 5.6 : Calcul des diffractogrammes X de la busérite sodique pour des empilements $1T$ pour lesquels différentes translations selon l'axe b ont été considérées : (a) $T_y = 0.25 b$, (b) $T_y = 0.33 b$, (c) $T_y = 0.29 b$

Si l'on considère une translation $T_y = 0.33 b$ selon b , le comportement pour les réflexions $1\pm1-\ell$ est inversé (Figure 5.6b). Le meilleur compromis est obtenu pour un déplacement $T_y = 0.29 b$ ($a = 5.171 \text{ \AA}$, $b = 2.848 \text{ \AA}$, $T_x = -0.02925 a$, $T_y = 0.29 b$, et $T_z = c \cdot \sin b = 10.1525 \text{ \AA}$ – Figure 5.6c).

5.1.4.3. Analogie avec CaBi : empilement OSOS

Nous avons considéré dans le paragraphe précédent une maille triclinique à un feuillet caractérisé par un déplacement principalement selon l'axe b égal à $0.29 b$. Ce type d'empilement pourrait être assimilé à une structure monoclinique ou triclinique à quatre feuillets. Il est donc possible, par analogie avec CaBi avec laquelle nous avons pu constater à plusieurs reprises l'existence de similitudes frappantes, de considérer que la structure de la busérite sodique est peut-être décrite par la séquence OSOS, où O désigne un empilement quasi orthogonal ($T_x = -0.007 a$), et S un empilement « shifté » caractérisé par une translation selon b ($T_x = -0.007 a$, $T_y = 0.5 b$). Un accord similaire à celui de la Figure 5.6c peut-être obtenu.

5.1.4.4. Désaccord résiduel des positions des réflexions $11-\ell$: deux solutions

D'après Méring, le caractère irrationnel des réflexions résulte probablement d'un désordre structural, sous la forme de fautes d'empilement. (Drits et al., 1998) ont montré que la phase principale de CaBi contenait 90% de fragments OSOS, et 10% de fautes d'empilement de type OOOS.

Cependant nous avons remarqué qu'une augmentation de la dimension du paramètre de maille b par rapport à celui de la birnessite sodique, de 2.848 \AA à 2.856 \AA , permettait de reproduire l'ensemble des positions des réflexions $11-\ell$ sans affecter celles des réflexions 20ℓ (Figure 5.7a). Une telle augmentation permet de plus de reproduire avec plus d'exactitude la position de la réflexion 020. Il est difficile cependant de comprendre l'origine d'une telle différence entre le paramètre de maille b de la busérite sodique et celui de la birnessite sodique (Lanson et al., 2002a) obtenue après déshydratation partielle de la busérite. Un infime décalage de la surface de l'échantillon par rapport au plan de référence lors du séchage superficiel de la préparation humide pendant l'acquisition du diffractogramme pourrait éventuellement être à l'origine d'un décalage angulaire des réflexions expérimentale. Ce

problème de dimension du paramètre de maille b est peut-être à rapprocher de celui rencontré pour l'acquisition sous vide du diffractogramme de KBi-1000 (*cf* chapitre 8, § 8.3.5).

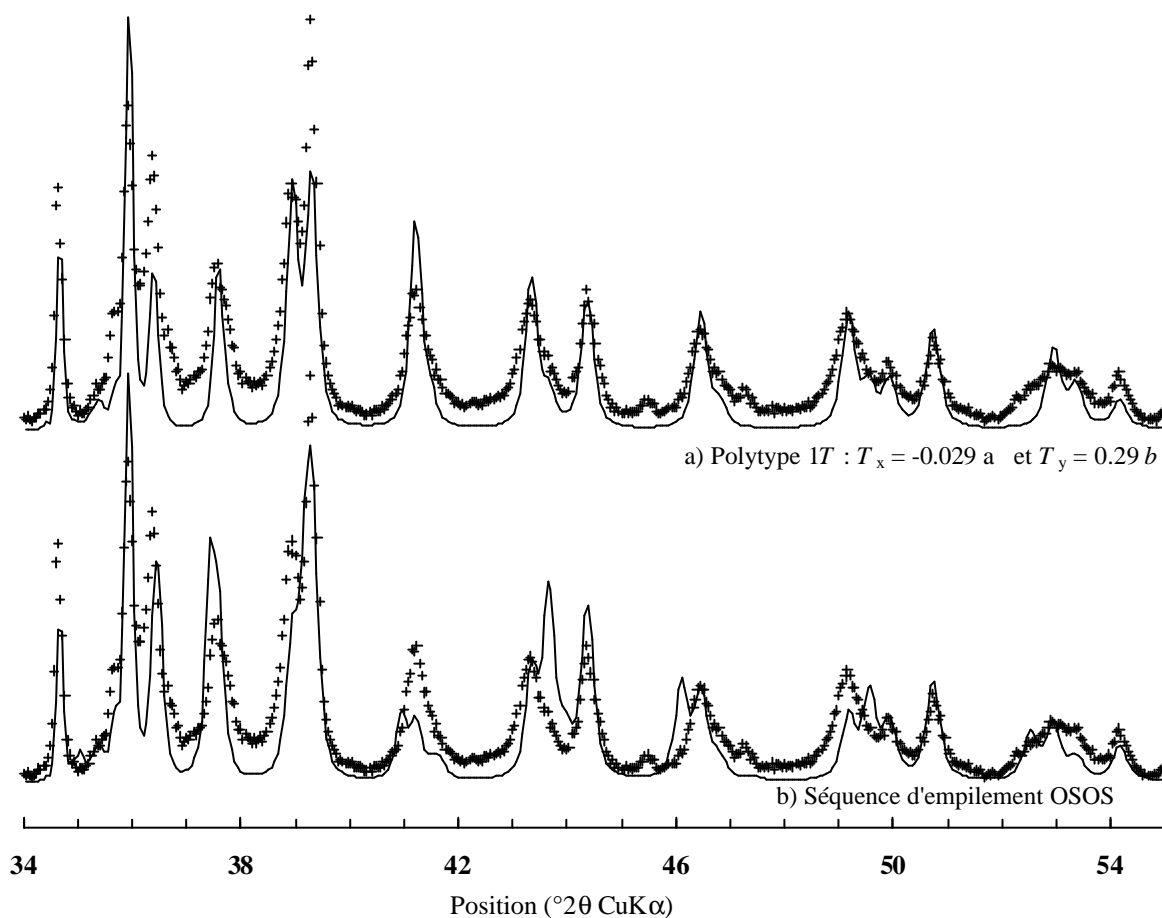


Figure 5.7 : Diffractogrammes X de la busérite sodique calculés en considérant un paramètre $b = 2.856 \text{ \AA}$
(a) polytype $1T$ caractérisé par $T_y = 0.29 b$ et (b) séquence d'empilement OSOS par analogie avec CaBi

5.1.5. Bilan provisoire : empilement caractérisé par une translation selon b

Nous avons constaté d'une part que la structure de la busérite était totalement différente de celle supposée jusque là et qu'il existait d'autre part de fortes similitudes avec la structure décrite pour la birnessite calcique (Drits et al., 1998). Deux schémas d'empilement des feuillettes sont envisageables, un empilement OSOS par analogie avec CaBi (Figure 5.7b), ou un empilement $1T$ plus simple tel que $T_x = -0.029 a$ et $T_y = 0.29 b$ (Figure 5.7a).

La comparaison des diffractogrammes correspondant à chacun des deux modèles (Figure 5.7) montre que ces deux possibilités ne peuvent être départagées au seul vu des positions des réflexions. La prise en considération des intensités et profils des réflexions en

établissant un modèle structural cohérent est maintenant nécessaire pour poursuivre l'investigation de la structure de la busérite.

5.2. La birnessite sodique : Mise en évidence d'une transformation Monoclinique ® Triclinique

La structure de la birnessite sodique, étudiée par de nombreux auteurs (Giovanoli et al., 1970a; Post et Veblen, 1990; Drits et al., 1997a), a été reprise en détail récemment par (Lanson et al., 2002a). Il ne semblait ne plus y avoir grand chose à découvrir à son sujet... Cependant, au cours de ce travail, un phénomène nouveau été mis en évidence, que nous avons tenu à exposer ici, de façon qualitative.

5.2.1. Structure triclinique de la birnessite sodique

La birnessite sodique a longtemps été décrite comme étant un polytype monoclinique à un feuillet (Post et Veblen, 1990; Drits et al., 1997a). Ses feuillets, de symétrie orthogonale due à la présence d'un tiers de manganèse III, formaient un angle $\mathbf{b} > 90^\circ$ ($= 103.8^\circ$), avec un déplacement de $-0.323\ a$ selon l'axe a . Cependant ce mode d'empilement ne permettait pas d'expliquer l'élargissement des réflexions $1\pm1\ell$ et $1\pm1-\ell$ par rapport aux réflexions 20ℓ , observé expérimentalement (Figure 5.8). Celui-ci avait été attribué par Post et Veblen (1990) à une forme anisotrope du domaine de diffusion cohérente, et/ou à un désordre structural dans une direction donnée.

Récemment, Lanson et al. (2002a) a démontré que cet élargissement résultait en réalité du caractère triclinique de la maille qui induit déplacement entre les feuillets de $-0.323\ a$ selon l'axe a ($\mathbf{b} = 103.2^\circ$) et déplacement, faible mais indiscutable, de $-0.0232\ b$ selon l'axe b ($\mathbf{a} = 90.53^\circ$). Ce déplacement selon l'axe b est responsable du dédoublement des réflexions $1\pm1\ell$ et $1\pm1-\ell$ qui se traduit par un élargissement lorsque les doublets tricliniques ne sont pas résolus. Ce caractère triclinique est clairement mis en évidence pour les échantillons synthétisés par oxydation de Mn^{2+} par H_2O_2 en milieu fortement basique (Feng et al., 1997a), dont le diffractogramme présente des doublets $1\pm1\ell$ et $1\pm1-\ell$ résolus (Figure 5.8).

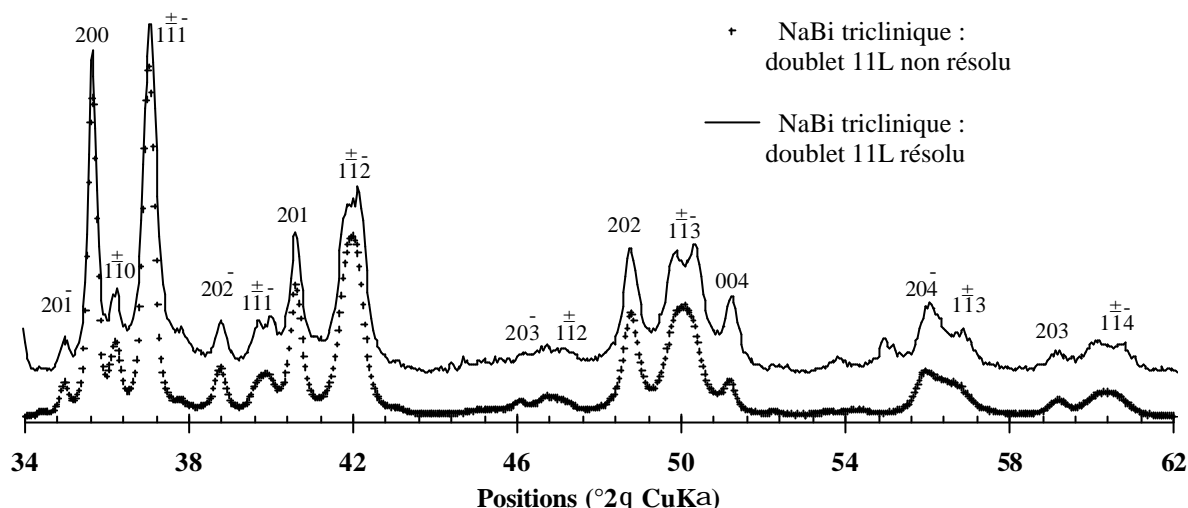


Figure 5.8 : Diffractogrammes comparés de la birnessite triclinique $1T$ avec les doublets $11\pm\ell$ et $1-1\pm\ell$ non résolus (croix) et résolus (trait continu)

5.2.2. Birnessite sodique monoclinique : un état transitoire

Lors de cette étude, nous avons obtenu par le protocole de Giovanoli/Stähli modifié décrit § 2.1.1.3 un échantillon de birnessite sodique de structure différente. Une fois lavée et homogénéisée, la suspension (vieille) de birnessite a été séchée à froid, et analysée par diffraction X dans les plus brefs délais.

L'échantillon obtenu (noté NaBi-M) présente alors une structure similaire à celle de la birnessite sodique triclinique (notée NaBi-T) décrite précédemment. Nous pouvons cependant noter que les réflexions $1\pm 1\ell$ et $1\pm 1-\ell$ de NaBi-M sont deux fois plus intenses que celles de NaBi-T et beaucoup plus fines puisqu'elles présentent la même largeur que les réflexions 20ℓ (Figure 5.9).

Pour la première fois nous venons d'observer une birnessite sodique de structure monoclinique $1M$, qui apporte une preuve supplémentaire au fait que la structure monoclinique décrite précédemment de manière incorrecte (Post et Veblen, 1990) existe réellement

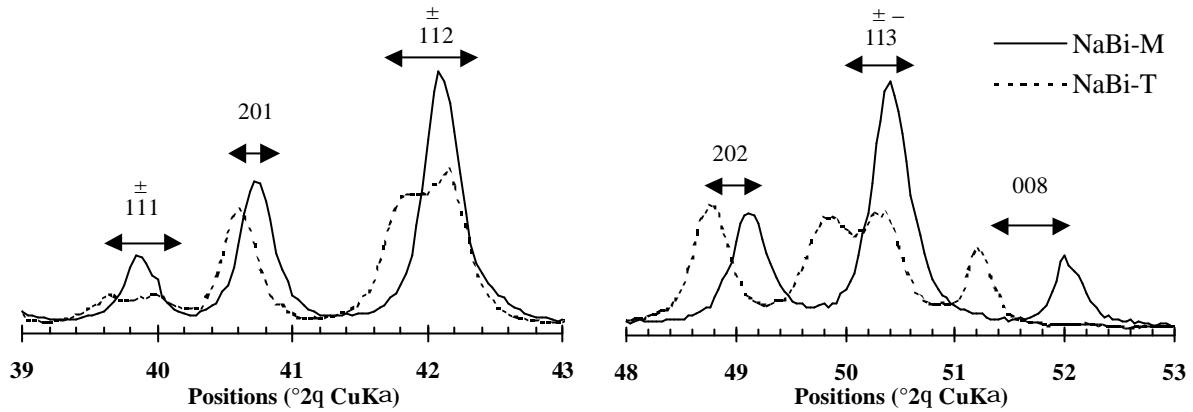


Figure 5.9 : Zoom sur les raies des XRD de NaBi-M (trait continu) et NaBi-T (pointillés). Variations de la largeur des raies $1\pm 1\ell$ et $1\pm 1-\ell$ et apparition du doublet triclinique

Cette phase de birnessite monoclinique, instable, est en fait l'état initial d'une transformation de phase.

5.2.3. Description qualitative de la transformation $M \rightarrow T$

Au cours du temps, la structure de l'échantillon NaBi-M évolue, de la structure monoclinique initiale $1M$ vers une structure triclinique finale $1T$ identique à celle déterminée pour NaBi-T par Lanson et al. (2002a) et présentant des doublets $1\pm 1\ell$ et $1\pm 1-\ell$ résolus (Figure 5.10).

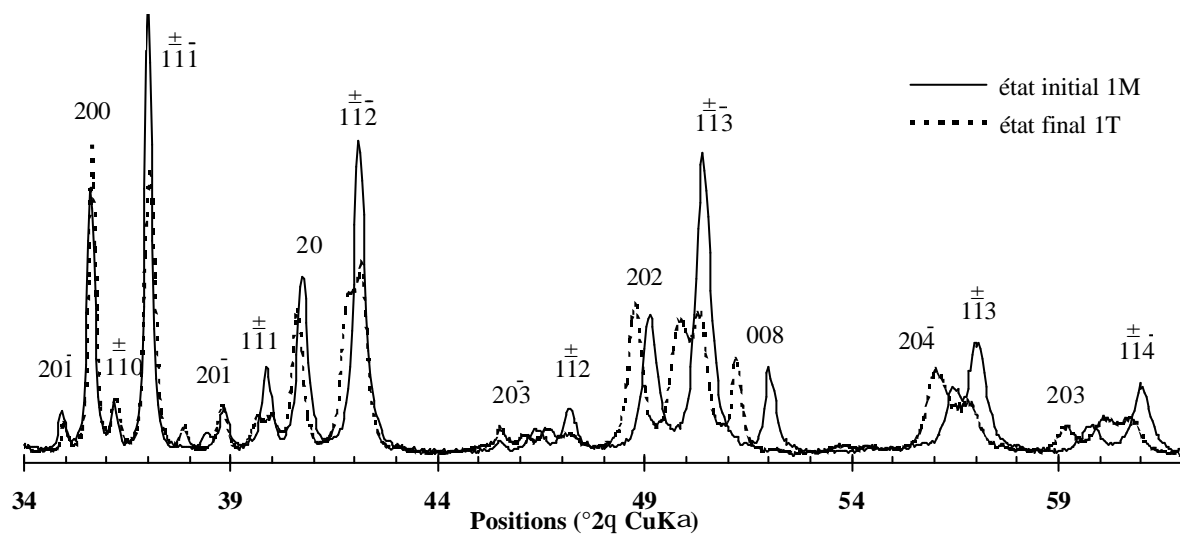


Figure 5.10 : Comparaison de la birnessite monoclinique (phase initiale $1M$: trait plein) et triclinique (phase finale $1T$: pointillés).

5.2.3.1. Cinétique à l'état de solide

La cinétique de transformation de la structure de la birnessite sodique a été étudiée en enregistrant le diffractogramme X du même échantillon (conservé à température ambiante), dans les mêmes conditions, au cours du temps. Ces enregistrements ont permis de mettre en évidence d'une part la diminution de l'intensité des réflexions $1\pm1\ell$ et $1\pm1-\ell$ et leur dédoublement progressif, confirmant une fois encore l'origine triclinique (Lanson et al., 2002a) de l'élargissement des raies $1\pm1\ell$ et $1\pm1-\ell$ observés pour la birnessite sodique.

D'autre part, la Figure 5.11a montre une augmentation de la distance interfoliaire (de 7.01 Å à 7.11 Å), avec une diminution de l'intensité de la réflexion 002 située à 25.35° (phase 1M) au profit de la réflexion à 25.00° (phase 1T). La différence de distance interfoliaire, plus grande pour l'empilement final triclinique que pour l'empilement monoclinique initial, est probablement due à une réorganisation de la distribution des cations Na^+ hydratés dans l'espace interfoliaire.

Le graphe Figure 5.11b, sur lequel ont été reportées les hauteurs relatives des pics 002_M et 002_T, correspondant aux phases initiales 1M et finale 1T, illustre la cinétique de transformation de phase. Nous devons noter que les réflexions 001 et 002 ne se déplacent pas au cours du temps, mais qu'il s'agit bien à une transformation de phase à l'état solide, avec la disparition du mode d'empilement monoclinique et son remplacement par un empilement triclinique. Ceci signifie qu'il n'y a pas d'état transitoire caractérisé par l'interstratification de feuillets 1M (dont la quantité décroîtrait avec le temps) avec des feuillets 1T (dont la proportion augmenterait), mais qu'une légère translation des feuillets selon l'axe *b* apparaît simultanément pour tous les feuillets d'un cristal. Même si la différence d'empilement peut sembler minime, cette constatation est pour le moins surprenante !

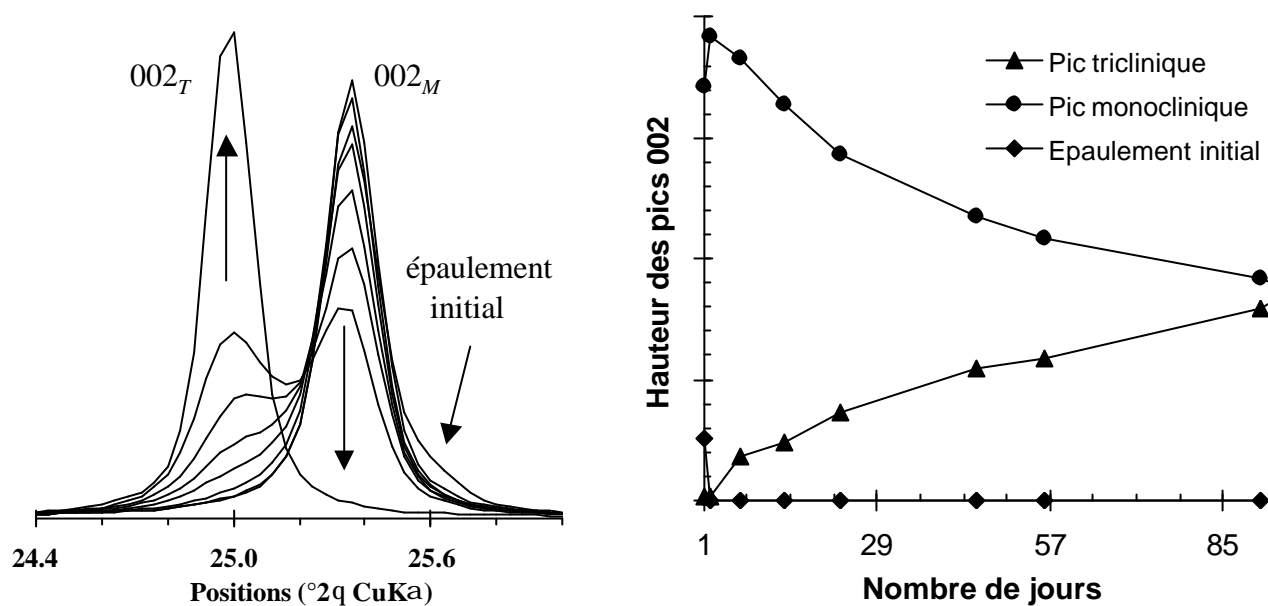


Figure 5.11 : Cinétiques d'évolution : (a) diminution de la réflexion 002M située à 25.3° au profit de la réflexion 002T située à 24.9° , (b) cinétique d'évolution des hauteurs des maxima 002M et 002T, ainsi que de l'épaulement initial situé au-delà de 25.6°

Notons enfin la présence d'un épaulement monoclinique, qui peut être parfois très marqué, comme l'atteste la Figure 5.12a. Celui-ci disparaît au profit du pic 002_M . Celui-ci atteint alors sa hauteur maximale, avant de décroître au profit de la réflexion 002_T . L'origine de ce « pré-pic » monoclinique reste inconnue.

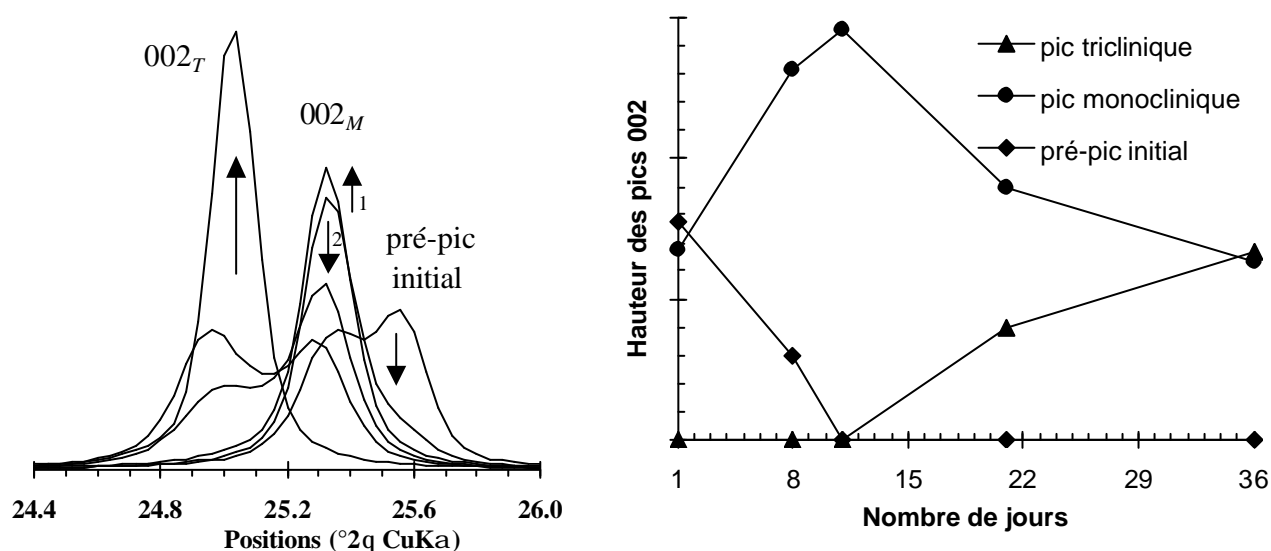


Figure 5.12 : Cinétiques d'évolution : (a) évolution de la réflexion 002, avec un épaulement initial très marqué (b) cinétique d'évolution des hauteurs des maxima 002M et 002T, ainsi que de l'épaulement initial très marqué situé vers 25.6°

5.2.3.2. Cinétique de transformation à l'état solide

Cette cinétique, observée pour plusieurs échantillons, s'opère à une vitesse variable, de quelques jours à quelques mois. La Figure 5.13 montre l'évolution au cours du temps de l'intensité des raies 002_M et 002_T pour plusieurs échantillons pour lesquels une cinétique de transformation $M \rightarrow T$ a été observée. Les facteurs contrôlant ou influençant la vitesse et la durée de la cinétique n'ont pas été déterminés.

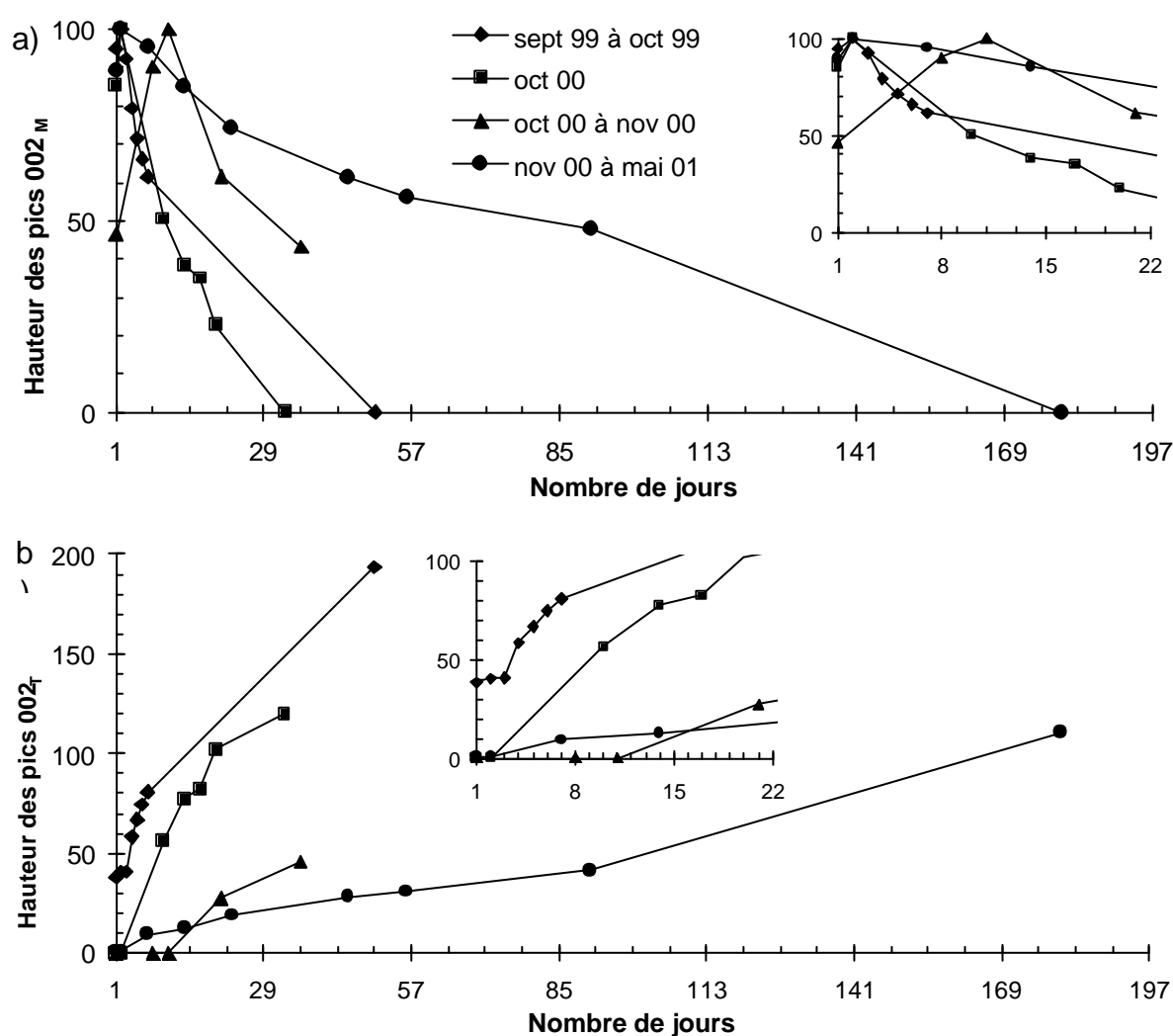


Figure 5.13 : Comparaison des cinétiques de transformation de quatre échantillons : (a) évolution de la hauteur pic 002_M (normalisation du maximum à 100) et (b) augmentation de la hauteur du pic 002_T . Remarque : la cinétique du troisième échantillon (triangles) n'a pas été suivie jusqu'à son terme.

5.2.3.3. Cinétique de transformation en solution

Parallèlement, la cinétique de cette transformation en solution a été regardée. Par cela, une busérite sodique a été synthétisée comme précédemment selon le protocole de Stähli modifié. Après vieillissement et homogénéisation de la suspension de birnessite (et non de busérite), un échantillon A a été lyophilisé et analysé par diffraction sans tarder, tandis qu'un échantillon identique B de la suspension a été conservé à 5°C.

Après quelques mois, alors que la cinétique de transformation de l'échantillon A (conservé à température ambiante) était terminée, l'échantillon B a été lyophilisé et analysé par diffraction dans les mêmes conditions. Nous avons pu constater alors que, d'une part, la transformation $M \rightarrow T$ avait commencé (le diffractogramme de la birnessite juste après la synthèse n'a pas été enregistré), et que d'autre part, elle était moins avancée que celle de l'échantillon A (Figure 5.14).

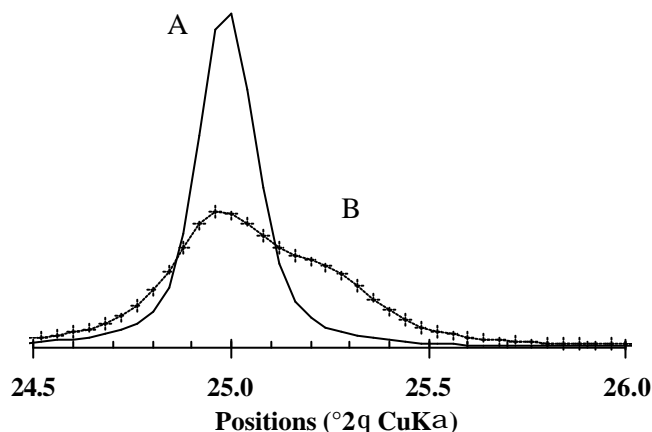


Figure 5.14 : Comparaison du profil de la réflexion 002 des échantillons A (cinétique à l'état solide à température ambiante) et B (cinétique en solution, au frigo), juste après le séchage de l'échantillon B

Nous pouvons donc en conclure que la transition $M \rightarrow T$ a clairement lieu à l'état solide. L'effet cinétique dépend clairement de la température (d'où le retard dans la transformation pour l'échantillon conservé à 5°C), mais n'est pas activé en solution.

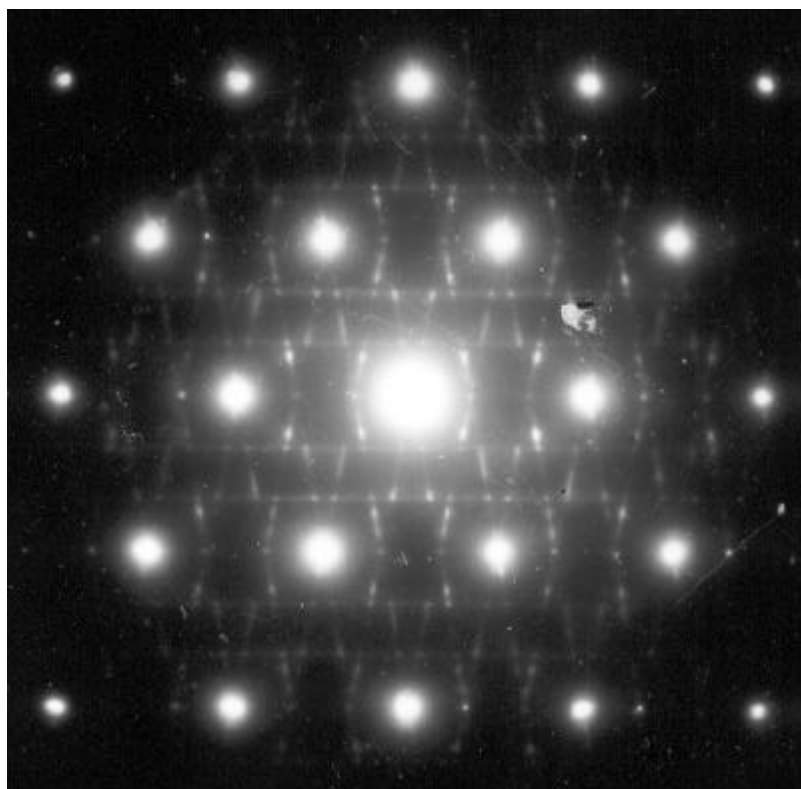
5.3. Bilan : ce qu'il faut retenir

Nous avons vu dans ce chapitre que, contrairement à ce qui était admis jusque là, la busérite sodique ne semble pas cristalliser dans une structure monoclinique à un feuillet, mais possède plutôt une structure plus complexe, similaire à celle de la birnessite calcique décrite en détail par Drits et al. (1998). Les réflexions du diffractogramme de la busérite peuvent être correctement reproduites en considérant soit un polytype triclinique à quatre feuillets de type OSOS, comme la birnessite calcique, soit plus simplement un polytype triclinique $1T$ à un seul feuillet, de maille $a = 5.171 \text{ \AA}$, $b = 2.848 \text{ \AA}$, caractérisée par les translations $T_x = -0.029 a$, $T_y = 0.29 b$, et $T_z = c.\sin\beta = 10.1525 \text{ \AA}$. Le temps disponible pour ce travail n'a pas permis de décrire plus précisément la structure de la busérite, mais une étude entièrement consacrée à la busérite semble nécessaire. Celle-ci devra s'inspirer des travaux de Drits et al. (1998) réalisés sur la birnessite calcique. La prochaine étape sera de considérer la structure des espaces interfoliaires pour ces deux modèles. La détermination des positions possibles pour les cations Na^+ et les molécules d'eau, et la simulation des intensités et profils des réflexions du diffractogramme X de la busérite permettra alors de départager les deux modèles $1T$ et OSOS proposés.

Nous avons également mis en évidence une cinétique de transition de phase $M \rightarrow T$ pour la birnessite sodique obtenue selon le protocole de Giovanoli modifié (§ 2.1.1.3). Nous avons vu que celle-ci cristallise dans un premier temps dans une structure monoclinique, caractérisée par des réflexions $1\pm 1\ell$ et $1\pm 1-\ell$ fines et intenses. Cette phase initiale est instable, et évolue spontanément à l'état solide vers la structure triclinique décrite en détail par Lanson et al. (2002a), caractérisée par un dédoublement pas toujours résolu des réflexions $1\pm 1\ell$ et $1\pm 1-\ell$. Les paramètres contrôlant cette cinétique de transformation de phases $M \rightarrow T$, plus ou moins rapide, restent à déterminer.

CHAPITRE 6 : Etude de la birnessite monoclinique saturée au baryum

L'étude de la birnessite « monoclinique » saturée au baryum était une entreprise ambitieuse en raison de la complexité des diffractogrammes électroniques observés expérimentalement. Notre but était d'approcher la distribution de charge dans l'espace interfoliaire responsable de ces surstructures.



6.1. La birnessite « monoclinique » : influence du cation compensateur

La birnessite dite « monoclinique », pour simplifier, synthétisée par oxydation de Mn^{2+} en milieu fortement basique (§ 2.1.1) est jusqu'à présent celle dont la structure a été la

plus étudiée. Outre la birnessite sodique (Giovanoli et al., 1970a; Post and Veblen, 1990; Kuma et al., 1994; Silvester et al., 1997; Drits et al., 1997a; Lanson et al., 2002a) et la birnessite calcique (Drits et al., 1998), d'autres échantillons obtenus par échanges cationiques à partir de la busérite sodique avec d'autres cations alcalins et alcalino-terreux ont déjà été étudiés : la birnessite potassique (Post and Veblen, 1990; Kuma et al., 1994; Bartoli, 1997), rubidique (Bartoli, 1997), strontique (Drits et al., 1997a).

6.1.1. Variations de la sous-structure en fonction de la nature du cation interfoliaire

L'ensemble de ces birnessites « monocliniques » présente des diffractogrammes des rayons X assez similaires, pour lesquels les positions et la distribution d'intensité des maxima de diffraction présentent toutefois quelques variations selon la nature chimique du cation interfoliaire. Par exemple, la Figure 6.1 montre le diffractogramme X de la birnessite sodique comparé à ceux des birnessites saturées avec un autre cation alcalin ou alcalino-terreux par échange cationique à partir de la variété sodique.

Les paramètres de maille déterminés pour l'ensemble des birnessites alcalines étudiées ont été rassemblés dans la Table 6.1.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i> (001)	<i>b</i>	<i>T_x</i>	<i>a</i>	<i>T_y</i>	ref
Cs ⁺						-0.285	90	0	Non publié
Rb ⁺	5.138	2.842	7.194	7.110	98.80	-0.214	90	0	Bartoli 97
K ⁺	5.166	2.842	7.172	7.050	100.58	-0.255	90	0	Bartoli 97
Ba ²⁺	5.169	2.837	7.131	6.986	101.58	-0.277	90	0	Ce travail
Ba ²⁺	5.164	2.839	7.185	7.036	101.71	-0.282	90	0	Ce travail
Sr ²⁺							90	0	Non publié
Na ⁺	5.174	2.848	7.134		103.2	-0.315	90.53	-0.023	Lanson 2002a
Ca ²⁺								0 (O)	
(OSOS)	5.150	2.844	28.16	7.051	90.3	-0.007		0.5 (S)	Drits 98
Li ⁺						-0.315	90	0	Ce travail
Mg ²⁺	5.049	2.845	7.051	7.004	96.65	-0.162	90	0	Post 90
H ⁺ pH2	4.928	2.845	7.224	7.224	90	0, +0.33	90	0	Lanson 2000

Note : Les paramètres de maille *a*, *b*, et *c* sont donnés en Å, les angles *a* et *b* en (°). *g* = 90° sauf pour NaBi (*g* = 90.07°). *d*(001) correspond à la distance en Å entre deux feuillets successifs, et *T_x* et *T_y* mesurent les translations selon les axes *a* et *b* d'un feuillet à l'autre, en fraction de paramètre de maille.

Table 6.1 : Paramètres de maille de la birnessite « monoclinique » selon la nature du cation compensateur.

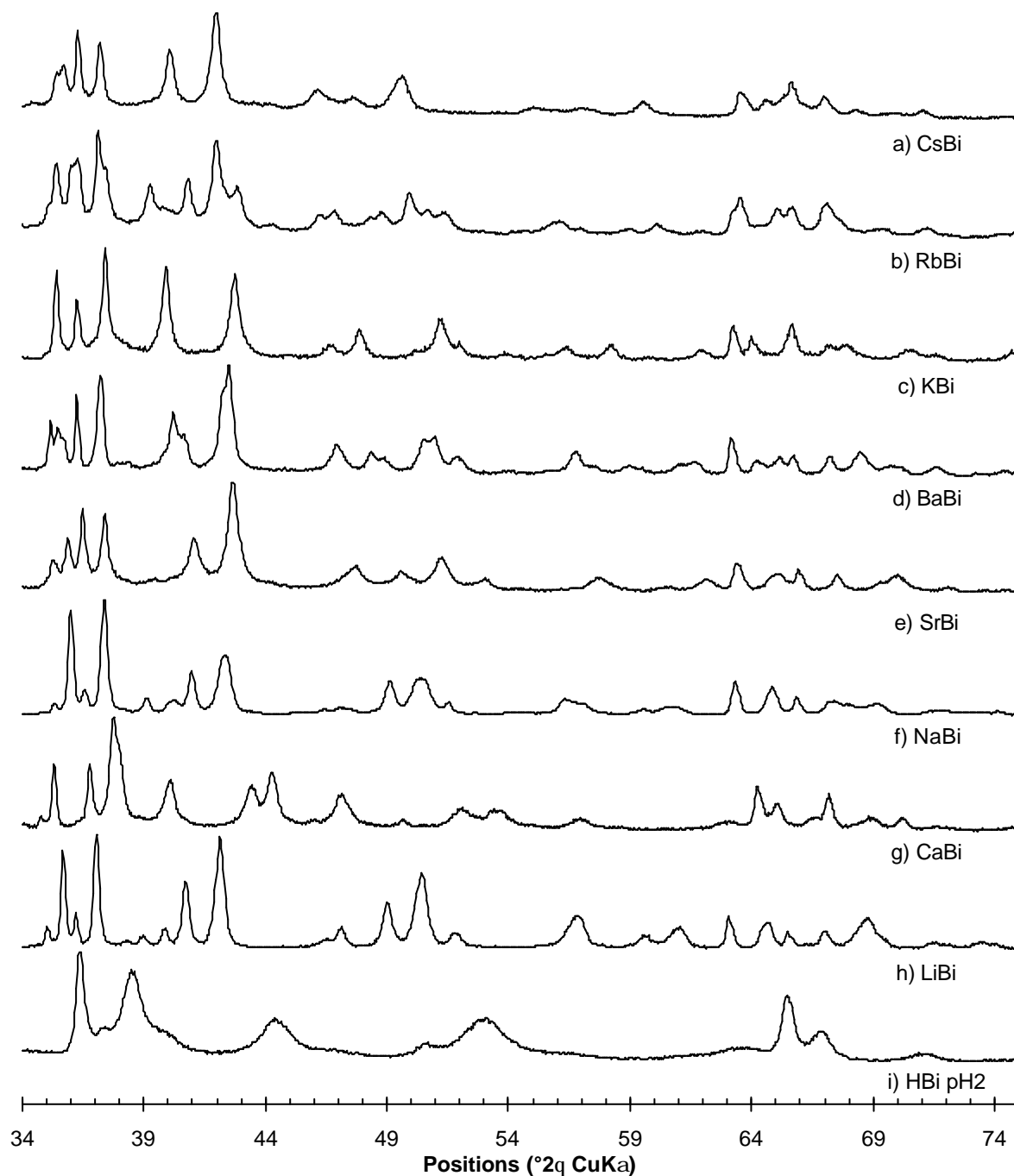


Figure 6.1 : Diffractogrammes X dans la région angulaire 35-70° des birnessites monocliniques saturées avec divers cations alcalins ou alcalino-terreux

La distance interfoliaire $d(001)$, ainsi que les paramètres de maille dans le plan ab varient peu d'un échantillon à l'autre. En revanche, on note certaines variations selon la nature du cation interfoliaire concernant le mode d'empilement des feuillets : le déplacement $Tx = c \cdot \cos \beta / a$ d'un feuillet à l'autre est très variable selon le cation (entre $-0.214 a$ et $-0.315 a$), pour accorder principalement les distances interatomiques cation-oxygène du

feuillelet, selon la taille du cation hydraté (rayon ionique et sphère d'hydratation). On remarque que ce déplacement a lieu principalement selon l'axe a , et est toujours négatif, à l'exception de Mg^{2+} et Ca^{2+} pour lesquels la structure est vraiment différente.

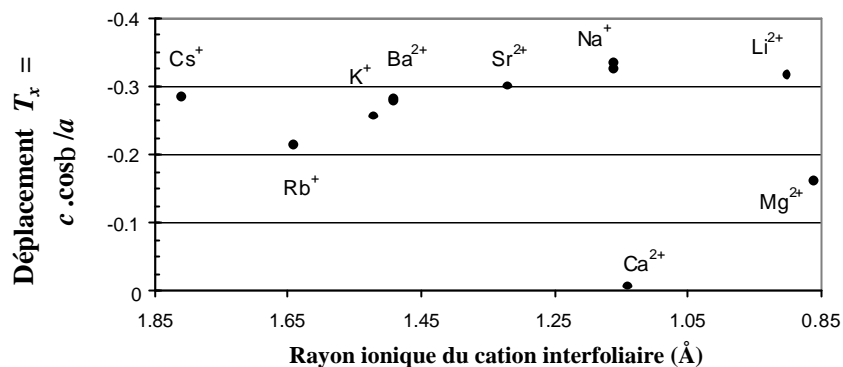


Figure 6.2 : Evolution du déplacement interfeuillelet en fonction de la nature du cation compensateur

L'analyse fine des structures de ces birnessites a mis en évidence également des variations de l'organisation des cations dans l'espace interfoliaire, donnant lieu à des super-périodicités différentes selon la nature du cation compensateur.

6.1.2. Origine des surstructures de la birnessite « monoclinique »

Durant longtemps, le problème de l'origine des surstructures de la birnessite a été sujet à discussion. Giovanoli et al. (1970a) ont été les premiers à observer l'existence des réflexions de surstructure dans le cliché de diffraction des électrons (SAED) de la birnessite sodique synthétique, et avaient relié ces surstructures à une distribution de lacunes foliaires, comme dans la chalcophanite (Post et Appleman, 1988). Une conclusion similaire avait été formulée par Chukhrov (1978; 1979; 1989) à partir des clichés SAED des birnessites océaniques riches en calcium (CaBi naturelle). A partir d'une large collection de birnessites synthétiques (appartenant à la famille des « birnessites monocliniques ») contenant divers cations interfoliaires, Kuma et al. (1994) ont conclu que les réflexions de surstructure observées étaient dues à un agencement ordonné des octaèdres vacants dans le feuillelet formant des rangées riches en lacunes, séparées par deux rangées complètes d'octaèdres de manganèse. Les cations interfoliaires étaient alors situés au-dessus et au-dessous de ces sites vacants, conduisant à la super-périodicité $A = 3a$.

L'hypothèse d'une distribution ordonnée de sites octaédriques vacants contredit les données expérimentales obtenues par diffraction des rayons X sur poudre pour les mêmes

variétés de birnessite (Post et Veblen, 1990; Drits et al., 1997a; Drits et al., 1998; Lanson et al., 2000; Lanson et al., 2002b), ainsi que les données de spectroscopie EXAFS (Manceau et al., 1992b; Manceau et al., 1997). D'après ces auteurs, les feuillets des birnessites synthétiques NaBi et CaBi haut-pH, par exemple, ne sont pas lacunaires alors que leurs diffractogrammes XRD et SAED contiennent une série de réflexions de surstructure.

6.1.2.1. Surstructure $A = 3a$ commune aux birnessites « monocliniques »

L'origine de ces surstructures de la birnessite a été pour la première fois interprétée par Drits et al. (1997a; 1998). Il a été démontré que les surstructures des birnessites NaBi et CaBi décrites par les paramètres de maille $A = 3a$ provenaient non pas d'une distribution régulière de sites foliaires vacants, mais résultaient de la distribution ordonnée de rangées riches en cations Mn^{3+} parallèles à l'axe b et séparées les unes des autres le long de l'axe a par deux rangées de cations Mn^{4+} . Dans ces rangées riches en cations Mn^{3+} , les cations hétérovalents Mn^{3+} et Mn^{4+} peuvent être distribués, soit de façon aléatoire ($A = 3a$, $B = b$, NaBi type I), soit de façon régulière selon les séquences $\dots-Mn^{3+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}-\dots$ (CaBi type I, $B = 3b$), $\dots-Mn^{3+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}-Mn^{4+}-\dots$ (CaBi type II, $B = 4b$), ou $\dots-Mn^{4+}-Mn^{2+}-Mn^{3+}-Mn^{3+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}-\dots$ (NaBi type II, $B = 6b$).

6.1.2.2. Variation de la surstructure selon la nature du cation interfoliaire

Cette organisation régulière des sources de charge foliaire négative est accompagnée d'une distribution ordonnée des cations compensateurs dans l'espace interfoliaire, qui dépend essentiellement de la nature chimique du cation interfoliaire et conduit à l'observation de super-périodicités, notamment par SAED, spécifiques à chacune des birnessites.

6.1.3. Choix d'étude de la birnessite « monoclinique » saturée au baryum

6.1.3.1. Pourquoi étudier la birnessite saturée au baryum ?

Les analyses mono-élémentaires d'échantillons d'oxydes de manganèse naturels ont montré que le baryum est présent en grande quantité dans la birnessite naturelle (cf. USGS.).

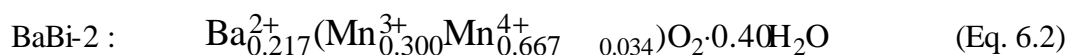
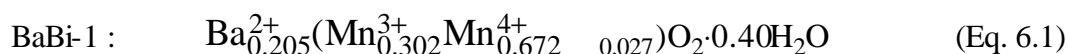
De plus, Paterson et al (1994) ont noté une plus grande sélectivité de Ba par rapport à Ca dans l'échange cationique de la busérite sodique, dont la compréhension nécessite de « considérer la structure de l'espace interfoliaire de la busérite-Ba » (rôle important des molécules d'eau dans le transfert de charges entre le cation interfoliaire et la structure chargée).

Il était donc intéressant d'essayer d'étudier la birnessite « monoclinique » saturée au baryum (plus stable que la busérite), en couplant les techniques de diffraction des rayons X et des électrons, afin de déterminer la distribution des cations Ba^{2+} dans l'espace interfoliaire. Enfin, l'analyse par diffraction des électrons (SAED) en microscopie en transmission a révélé un motif de surstructures complexe dont nous décrirons l'origine.

6.1.3.2. Les échantillons, et leur caractérisation chimique et morphologique

Deux échantillons de birnessite saturés au baryum ont été étudiés. Le premier, noté BaBi-1 a été obtenu par échange cationique à partir d'une busérite sodique synthétisée selon le protocole de Giovanoli (§ 2.1.1.1), le second, noté BaBi-2, après échange à partir d'une birnessite sodique vieillie à 110°C selon le protocole modifié décrit § 2.1.1.3.

Les analyses chimiques par ICP, ATD-TG et titration du manganèse (Table 6.2) conduisent aux formules structurales suivantes :



	BaBi-1	BaBi-2
Ba / Mn (ICP)	0.210	0.225
Na / Mn (ICP)	0.03	—
Perte de poids (ATD-TG)		0.40
Degré d'oxydation moyen du Mn		3.69

Notes : Les rapports cations/Mn sont des rapports atomiques. Les pertes de poids ont été mesurées pour la birnessite sodique avant échange, et correspondent au deuxième pic endothermique de l'ATD, situé à 140°C. Le degré d'oxydation moyen du Mn a été mesuré pour NaBi par Silvester et al. (1997).

Table 6.2 : Analyses chimiques et thermiques pour BaBi-1 et BaBi-2

La Figure 6.3 montre des photos de microscopie électronique à balayage, en mode électrons secondaires, des cristaux de BaBi, dont la morphologie en plaquettes de 1-2 μm de large et 20-50 nm d'épaisseur est typique de la birnessite.

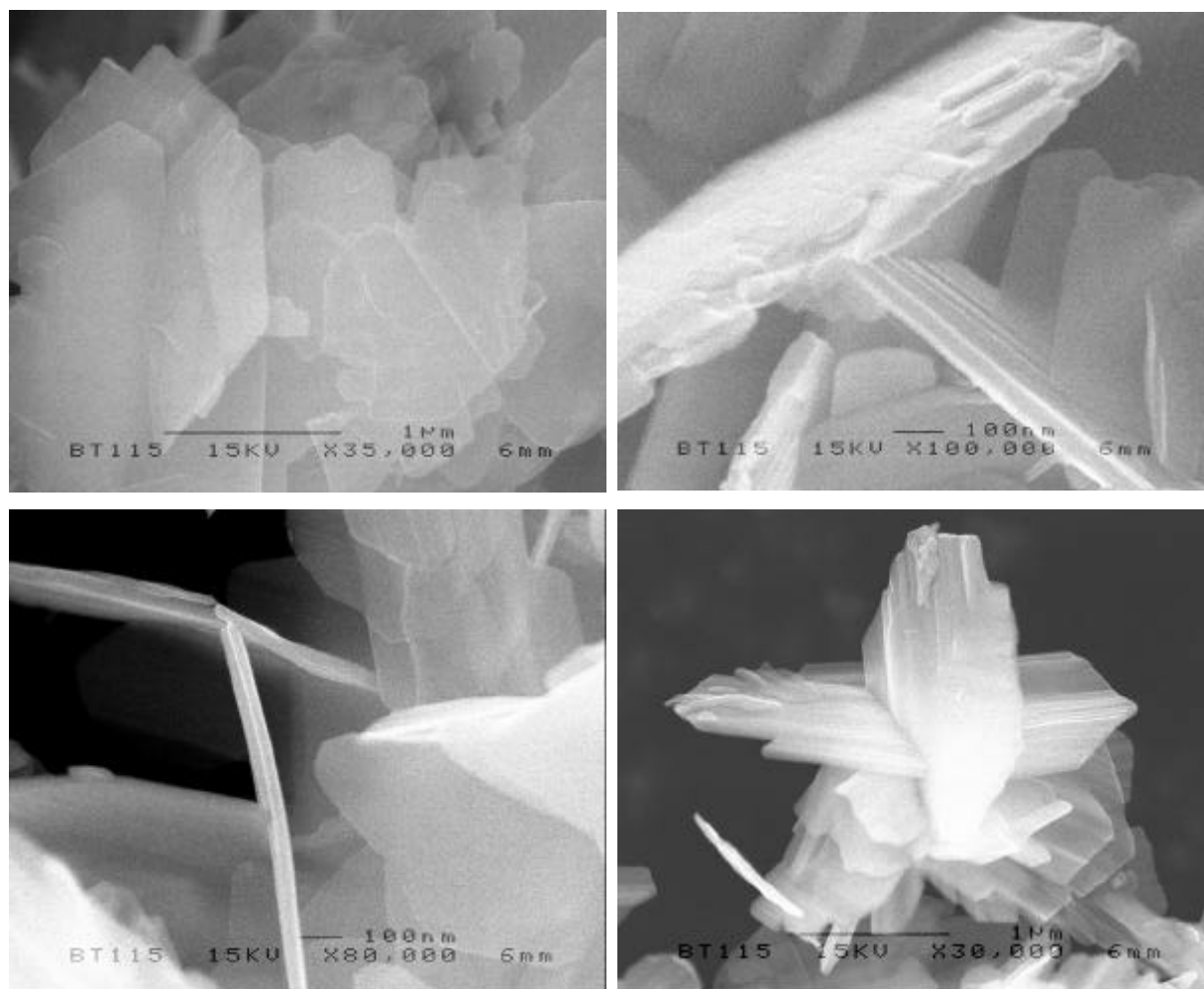


Figure 6.3 : Images MEB en électrons secondaires des cristaux de birnessite saturée au baryum

6.2. Diffraction des rayons X : étude de la sous-structure

La première étape de l'étude consiste à déterminer les paramètres de maille de la sous-structure de la birnessite BaBi, en indexant les réflexions hkl des diffractogrammes X. Dans la région angulaire 5° - 30° , ceux-ci contiennent, en plus des réflexions basales 001 et 002 extrêmement intenses, des réflexions de plus faible intensité correspondant à une surstructure. Celle-ci sera étudiée un peu plus loin dans le chapitre, § 6.3.3.

6.2.1. Indexation de la sous-structure de BaBi

Les diffractogrammes X obtenus pour les échantillons BaBi-1 et BaBi-2, présentés Figure 6.4, sont similaires mais non identiques. L'échantillon BaBi-2 semble de meilleure qualité cristalline. Les pics de diffraction sont plus fins et les doublets mieux résolus.

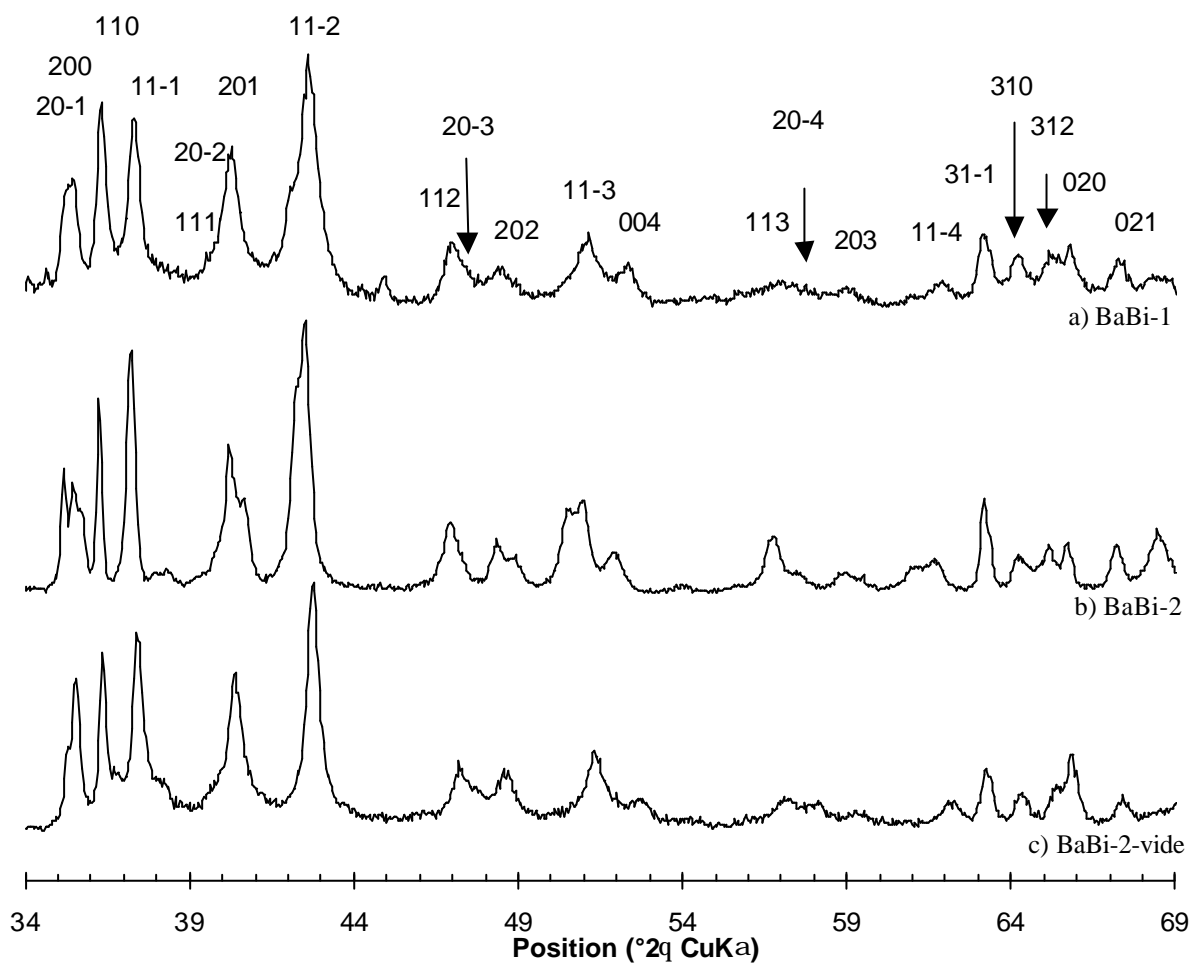


Figure 6.4 : Diffractogrammes X des échantillons (a) BaBi-1, (b) BaBi-2 et (c) BaBi-2 sous vide. Indexation des réflexions de la sous-structure

Dans la région angulaire 30° - 90° 2θ , les diffractogrammes X de BaBi présentent une distribution d'intensité similaire à celle observée pour le diffractogramme de la birnessite monoclinique potassique (Figure 6.1c et d). L'indexation de la sous-structure de BaBi est rendue difficile par la présence de nombreuses réflexions de surstructure dans la région 34° - 65° , d'intensité comparable à celles de la sous-structure.

a) Echantillon BaBi-1

Pour l'échantillon BaBi-1, la surstructure est peu marquée. La structure peut être décrite dans un polytype monoclinique à un feuillet $1M$, avec les paramètres de maille suivant : $a = 5.169 \text{ \AA}$, $b = 2.837 \text{ \AA}$, $c = 7.131 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 101.58^\circ$ (table d'indexation n°D6 , annexe D). La symétrie des feuillets est orthogonale, avec $a/b = 1.823 > \sqrt{3}$. Le déplacement d'un feuillet à l'autre selon l'axe a , égal à $T_x = c \cdot \cos \beta / a = -0.277 a$, est une fois encore négatif.

b) Echantillon BaBi-2

L'indexation du diffractogramme de BaBi-2 est plus délicate. Le structure semble similaire, avec un feuillet orthogonal, et un empilement monoclinique selon a . Les réflexions 11ℓ et $11\bar{\ell}$ semblent dédoublées suggérant un empilement plutôt triclinique des feuillets (de symétrie orthogonale). Cependant les réflexions 20ℓ et $20\bar{\ell}$ semblant l'être également, ce dédoublement apparent est probablement dû à la présence de nombreuses réflexions de surstructure intenses qui perturbent l'indexation. Finalement, celle-ci a été réalisée comme précédemment dans une maille monoclinique $1M$, $a = 5.164 \text{ \AA}$, $b = 2.839 \text{ \AA}$ ($a / b = 1.819 > \sqrt{3}$), $c = 7.185 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 101.71^\circ$ (table d'indexation n°D7 , annexe D). Le déplacement d'un feuillet à l'autre selon l'axe a vaut $T_x = -0.282 a$.

c) Echantillon BaBi-2-vide : diffractogramme enregistré sous vide

L'acquisition du diffractogramme X sous vide a été effectuée pour deux raisons. Tout d'abord, la mise sous vide de l'échantillon provoque une déshydratation des feuillets qui s'accompagne d'une faible diminution de la distance interfoliaire (de 7.04 \AA à 6.92 \AA). Celle-ci entraîne un léger décalage des réflexions $hk\ell$ du diffractogramme de BaBi-2-vide par rapport à celui de BaBi-2 enregistré à pression atmosphérique, suffisant pour modifier la superposition partielle des réflexions de surstructure avec celles de la sous-structure, qui nous gêne pour l'indexation. Deuxièmement, cette expérience permet de contrôler la persistance des réflexions de surstructure que l'on identifiera plus tard. Elle nous permettra enfin de confirmer les similitudes des réflexions observées par XRD et SAED, et d'autoriser ainsi la

combinaison des deux techniques de diffraction qui est indispensable pour déterminer la distribution des cations interfoliaires.

La birnessite monoclinique saturée au baryum cristallise donc dans le groupe d'espace $C2/m$. Les paramètres de mailles légèrement différents pour les deux échantillons sont résumés dans la Table 6.3.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	$T_x = c.\cos\mathbf{b} / a$	$d(001) = c.\sin\mathbf{b}$
BaBi-1	5.169	2.837	7.131	101.58	-0.277	6.982
BaBi-2	5.164	2.839	7.185	101.71	-0.282	7.041
BaBi-2-vide	5.157	2.830	7.069	101.80	-0.280	6.920

Table 6.3 :Tableau des paramètres de maille pour les échantillons BaBi-1 et BaBi-2.

6.2.2. Simulation XRD : détermination de la position moyenne du baryum

Dans une deuxième étape, nous avons cherché à déterminer les sites interfoliaires occupés en moyenne par Ba^{2+} dans la maille élémentaire, en simulant la distribution d'intensité des réflexions hkl des diffractogrammes X.

6.2.2.1. Modèle structural

Le feuillet de la birnessite est constitué d'une couche d'octaèdres MnO_6 dont l'« épaisseur » est fixée à 2 Å, en accord avec Post et Veblen (1990), Lanson et al. (2000; 2002a; 2002b). L'empilement monoclinique des feuillets de manganèse (Figure 6.5a), traduits de $T_x = -0.28a$ selon l'axe *a*, permet d'envisager quatre sites possibles pour le baryum, situé au milieu de l'espace interfoliaire (Figure 6.5b). Le site 4, situé à l'aplomb du manganèse foliaire, a été écarté en raison d'une interaction Ba-Mn trop forte en l'absence d'une quantité significative de lacunes foliaires. Les sites 2 et 3 sont équivalents dans le groupe d'espace $C2/m$, et sont, avec le site 1, énergétiquement favorables. Ces trois sites sont localisés au centre des faces de la cavité prismatique oblique formée par les atomes d'oxygènes des feuillets adjacents.

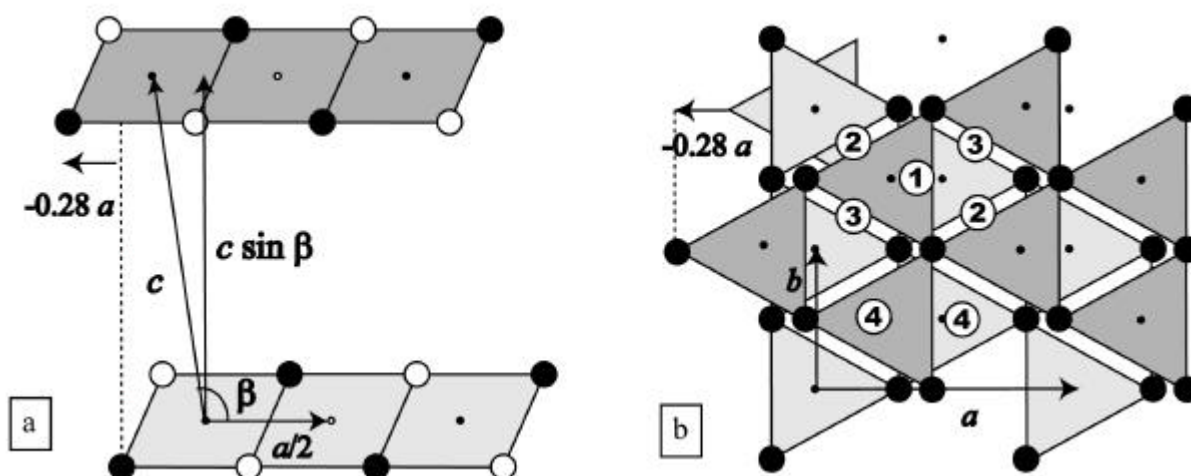


Figure 6.5 : Schémas de l'empilement. Positions possibles pour les cations Ba^{2+} , en projection sur le plan *ab* des feuillets. Dans un souci de clarté, les sites occupés par les molécules d'eau interfoliaires n'ont pas été indiqués

Les molécules d'eau ont été placées de façon à fournir une coordination octaédrique pour les cations Ba. Ceux-ci sont coordonnés à quatre atomes d'oxygène (deux appartenant à chacun des feuillets), et à deux molécules d'eau placées dans l'espace interfoliaire, de part et d'autre du plan formé par les cations Ba^{2+} et les atomes d'oxygène.

Afin d'affiner les positions des cations interfoliaires, dont les taux d'occupation ont été fixés en fonction de la formule structurale, nous devons remarquer que la contribution du cation Ba^{2+} , relativement lourd, au facteur de structure domine et que nous pouvons négliger, en première approximation, celle des molécules d'eau.

De plus, la localisation des sites structuraux du cation interfoliaire a été validée par l'étude de l'échantillon BaBi-2-*vide* pour lequel l'espace interfoliaire n'est occupé que par les cations Ba^{2+} . Les modèles structuraux pour lesquels seuls les sites 1 (Figure 6.6a) ou bien au contraire les sites 2 et 3 seulement (Figure 6.6b) conduisent à une distribution d'intensité de diffraction très éloignée de la distribution expérimentale et ces trois sites doivent donc être considérés simultanément.

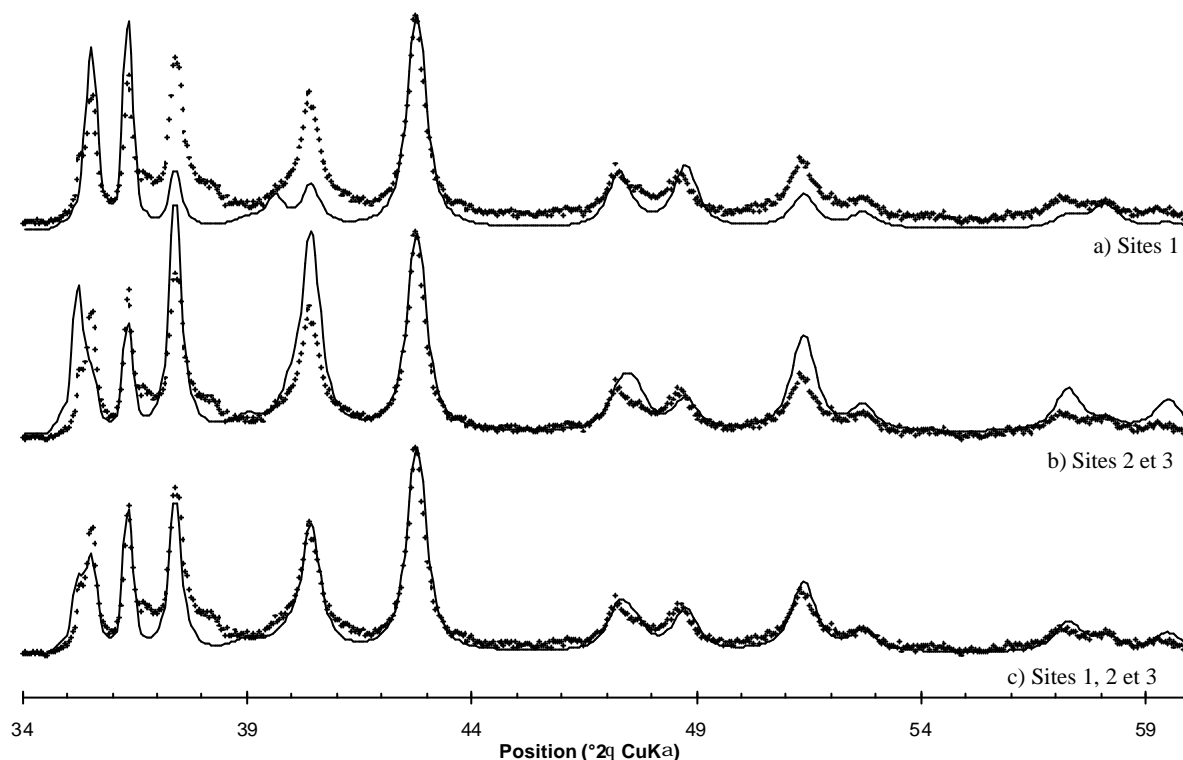


Figure 6.6 : Evolution de la distribution d'intensité des diffractogrammes calculés (trait continu) pour les modèles structuraux considérant pour le cation Ba^{2+} (a) les sites 1, (b) les sites 2^e et 3 et (c) les sites 1, 2 et 3. Comparaison avec le diffractogramme expérimental (croix)

6.2.2.2. Simulation des diffractogrammes de BaBi-1, BaBi-2 et BaBi-2-vide

Malgré la présence de réflexions de surstructure relativement intenses, partiellement superposées aux réflexions principales de la sous-structure (en particulier pour BaBi-2), la simulation de la distribution d'intensité des maxima de diffraction dans la région angulaire 34°-69° conduit à un accord satisfaisant avec les diffractogrammes expérimentaux (Figure 6.7). Les désaccords subsistant montrent que le modèle structural reste encore à améliorer.

Le modèle structural est très similaire pour les trois échantillons. Les cations Ba^{2+} occupent les sites 1,2 et 3 avec la même probabilité. Les distances Ba-O obtenues sont cohérentes sur le plan cristallographique.

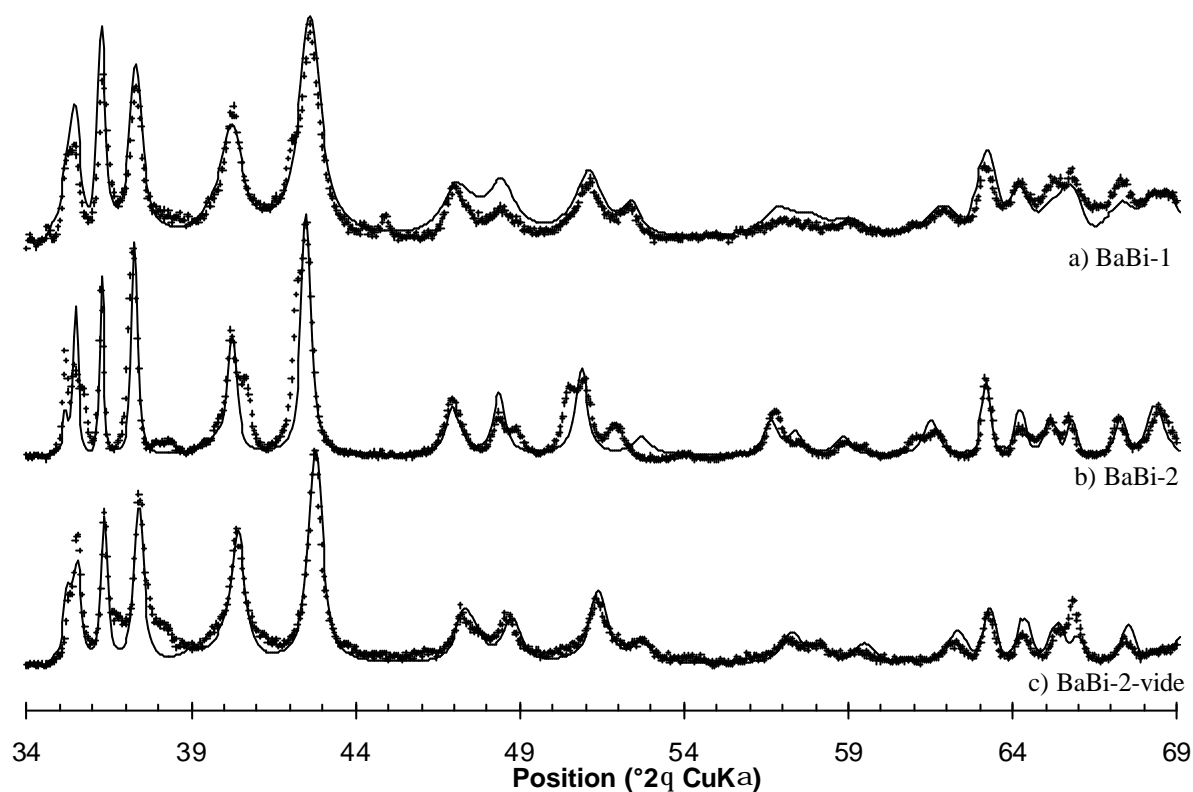


Figure 6.7 : Simulation des diffractogrammes des échantillons BaBi-1, BaBi-2 et BaBi-2-vide

Les paramètres structuraux du modèle final sont récapitulés dans la Table 6.4, tandis qu'une sélection de distances interatomiques est proposée dans Table 6.5.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	occ	B
Mn	0	0	0	1.0	0.5
O	-0.340	0	1	2.0	1.0
Ba	-0.138	0	3.49	0.06	2.0
Ba	0.20	±0.25	3.49	0.06	2.0
H ₂ O	0.212	0	3.59	0.06	2.0
H ₂ O	0.452	0	3.39	0.06	2.0
H ₂ O	0.490	0.17	3.59	0.12	2.0
H ₂ O	0.410	-0.17	3.39	0.12	2.0
H ₂ O	0	0	3.49	0.05	2.0
CSD	200		<i>N moy</i>	15	
W_R	0.08		<i>N max</i>	40	

Note: Les coordonnées atomiques sont données dans la maille *abu*, où *u* est parallèle à *c**. *x* et *y* sont en Å, *z* en fraction de *u*. **B** correspond au facteur thermique

Table 6.4 : Paramètres structuraux du modèle final pour BaBi

		BaBi-1	BaBi-2	BaBi-2-vide
Mn-Mn	Court x1	2.839 Å		
	Long x2	2.946 Å		
	moyen	2.910 Å		
Mn-O	Court x2	1.850 Å		
	Long x4	2.031 Å		
	moyen	1.910 Å		
Ba-O	Site1	2.895 Å		
Ba-O	Sites 2-3	2.780 -3.052		
Ba-H ₂ O		3.310 Å		

Table 6.5 : Sélection de distances interatomiques

6.2.2.3. Commentaire sur la distribution des cations interfoliaires de BaBi-2-vide

La simulation du diffractogramme X de BaBi-2-vide enregistré sous un vide poussé (10^{-5} Torr) montre qu'après déshydratation, la position des cations Ba^{2+} dans l'espace interfoliaire est inchangée. S'il est vrai que le cation Ba^{2+} n'est plus en coordination octaédrique en raison de l'élimination de l'eau interfoliaire, cet état déshydraté est instable et une réhydratation instantanée de la structure est observée dès que l'échantillon est remis à l'air.

Nous pouvons donc affirmer que les positions interfoliaires du cation compensateur sont donc prédéterminées par l'organisation des déficits de charge à l'intérieur des feuillets. La déshydratation provoquée par un abaissement de la pression, contrairement à celle causée par une forte augmentation de la température d'analyse ($T > 150^{\circ}C$), chasse l'eau de l'espace interfoliaire, mais n'apporte pas d'énergie supplémentaire pour réorganiser la distribution de la charge foliaire, et donc interfoliaire.

6.3. Détermination de la maille de la surstructure (SAED)

L'observation des micro-cristaux de birnessite saturée au baryum par microscopie en transmission en mode diffraction a révélé des motifs de surstructure complexes que nous allons maintenant de tenter de déchiffrer afin de déterminer la distribution ordonnée des cations Ba^{2+} interfoliaires.

6.3.1. Les différents clichés SAED

Plusieurs motifs de diffraction ont été fréquemment observés : des motifs constitués de taches bien ponctuelles dont la distribution d'intensités forme un dessin en chevrons, et des clichés formés essentiellement de lignes de diffusion diffuse parallèles à l'axe a^* . Ces derniers n'ont pas été étudiés.

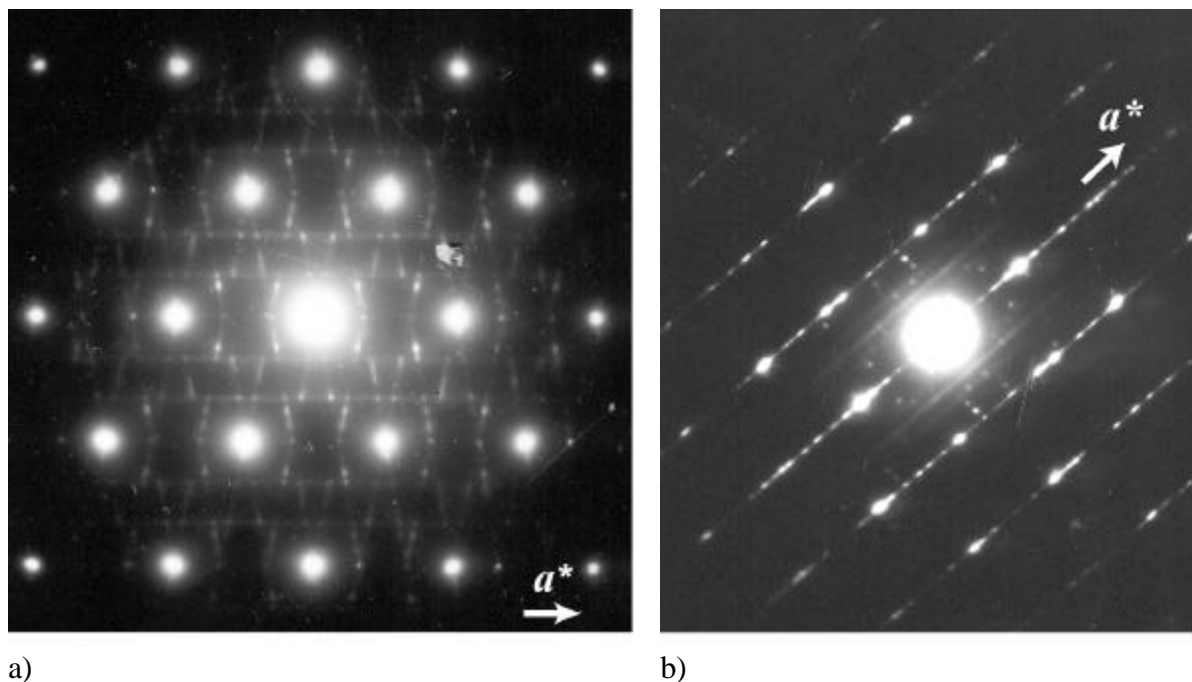


Figure 6.8 : Les clichés de diffraction les plus fréquemment observés : (a) motif en chevrons et (b) lignes de diffusion diffuses parallèles à l'axe a^*

La distribution d'intensité des réflexions de surstructures observées sur le cliché SAED caractérisé par les motifs en chevrons est assez éphémère, témoignant de la dégradation sous le faisceau de l'organisation périodique des cations interfoliaires.

6.3.2. Détermination de la maille de la surstructure

6.3.2.1. Indexation des taches de la surstructure – détermination de la maille réciproque

Tout d'abord, les axes a^* et b^* sont identifiés en tenant compte de la symétrie orthogonale de la sous-structure (taches quasi-hexagonales les plus intenses). De plus, il est logique de penser que l'un des plans de symétrie du motif est perpendiculaire à l'axe a^* .

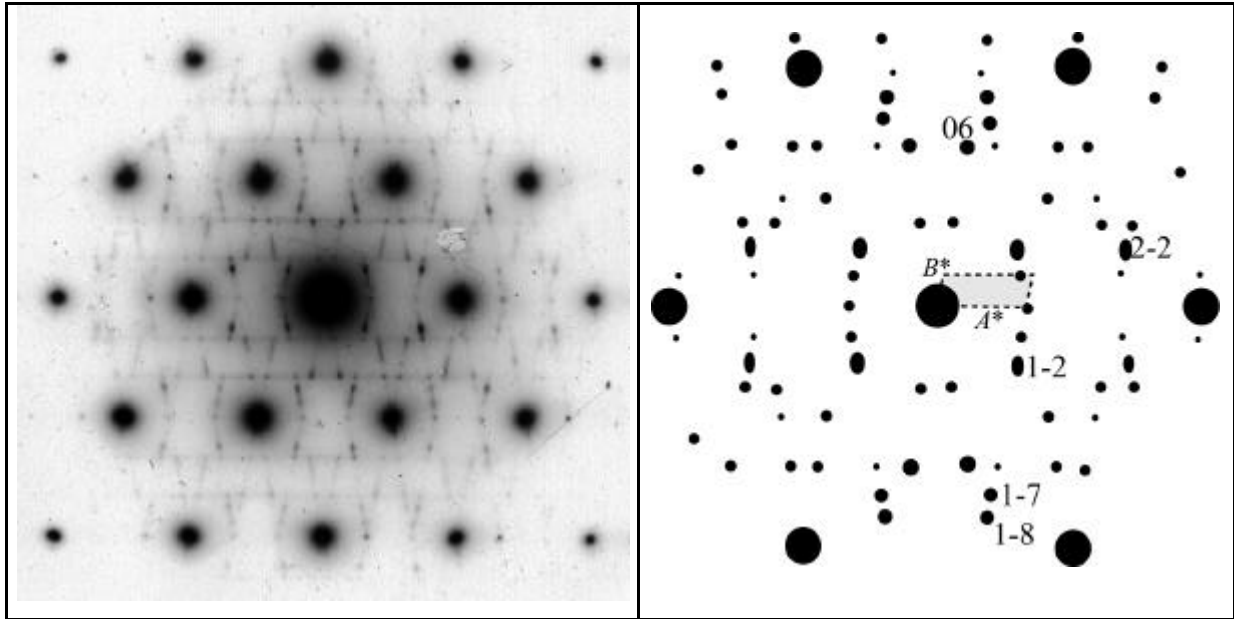


Figure 6.9 : cliché SAED et indexation des réflexions hk les plus intenses

La moitié des réflexions hk de la surstructure peut être indexée par une maille réciproque $A^* = 2/3 a^*$, $B^* = b^*/9 - a^*/27$ et $g_s^* = 79.6^\circ$. L'autre moitié peut être indexée dans une maille symétrique $A^* = 2/3 a^*$, $B^* = b^*/9 + a^*/27$ et $g_s^* = 100.4^\circ$. L'absence de maille commune à ces deux séries de taches de surstructure indique que ses deux mailles maclées sont indépendantes. L'existence de ce micro-maclage est courante dans ces cristaux (Drits et al., 1998) pour lesquels un maillage est également observé à l'échelle macroscopique du cristal (Figure 6.10).

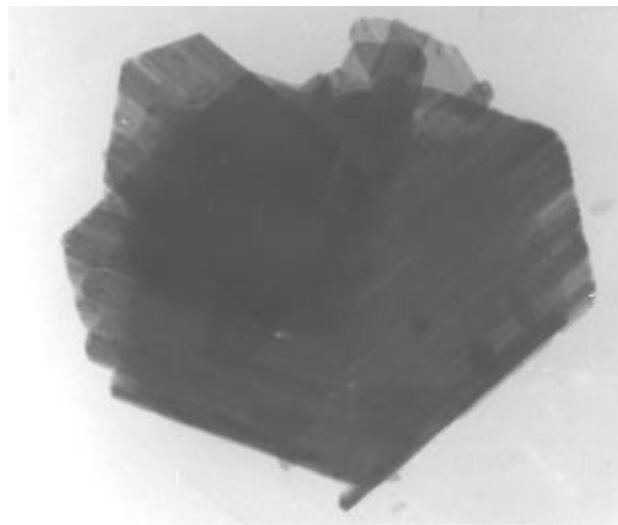


Figure 6.10 : Image d'un cristal maclé de birnessite Ba vu au microscope électronique à transmission

6.3.2.2. Détermination des paramètres de maille de la surstructure dans l'espace direct

Nous avons vu au chapitre 3 que les relations entre les paramètres de maille dans les réseaux directs et réciproques étaient relativement complexes (§ 3.5.2). Cependant, dans l'hypothèse où les valeurs $\sin \alpha_s$ et $\sin \beta_s$ sont proches de 1 (α_s et β_s de l'ordre de 90° - 100°), nous pouvons calculer simplement les dimensions approximatives de la maille de surstructure AB dans l'espace direct. Nous obtenons alors les paramètres de maille suivants :

$$\vec{A}=1.5\vec{a}-0.5\vec{b}, \quad \vec{B}=9\vec{b} \quad \text{et} \quad g_s = 180^\circ - g_s^* \quad \text{Eq. 6.3}$$

$$\text{soit} \quad A = 7.875 \text{ \AA}, \quad B = 25.56 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad g_s = 100.4^\circ.$$

Un simple calcul à partir des positions des réflexions du diffractogramme X va nous permettre de vérifier la validité des paramètres trouvés.

6.3.3. Diffractogrammes des rayons X : indexation de la surstructure

Les réflexions de surstructure, nombreuses et intenses, du diffractogramme des rayons X sur poudres de BaBi-2 ont pu être indexées dans une maille triclinique (cf table dans l'annexe D) :

$$A = 7.880 \text{ \AA}, \quad B = 25.485 \text{ \AA}, \quad C = 7.131 \text{ \AA}, \quad \alpha_s = 90^\circ, \quad \beta_s = 101.60^\circ \quad \text{et} \quad g_s = 100.21^\circ.$$

Les paramètres A , B et g_s sont compatibles avec ceux trouvés précédemment à partir du diffractogramme électronique. L'angle α_s entre les vecteurs B et C étant égal à 90° , le déplacement interfoliaire s'effectue selon la direction a perpendiculaire à l'axe B .

Nous pouvons alors calculer le déplacement interfoliaire à partir des relations suivantes :

$$\frac{1}{d^2(001)} = \frac{1}{1 - \cos^2 \beta_s - \cos^2 g_s} \left(\frac{\sin^2 g_s}{C^2} \right) \quad \text{Eq. 6.4}$$

$$\text{et} \quad C^2 = d^2(001) + T_x^2$$

Le décalage T_x entre deux feuillets successifs calculé pour la surstructure, égal à $-0.282 a$, est identique à celui trouvé pour la sous-structure.

6.4. Détermination des positions des cations Ba^{2+} dans l'interfoliaire : apport de la SAED

Nous allons maintenant mettre en application les différentes méthodes empiriques et plus ou moins intuitives décrites dans le chapitre 3 (§ 3.5) afin d'accéder à la distribution du baryum dans l'espace interfoliaire.

6.4.1. Intensités des taches – ébauche de la distribution des cations Ba^{2+}

Les indices hk des taches de diffraction les plus intenses peuvent permettre d'élaborer un modèle initial intuitif de la distribution des cations Ba^{2+} dans la maille AB . Ces cations étant les seules à contribuer aux surstructures, nous allons dans un premier temps placer l'origine du réseau direct sur une position du baryum.

L'analyse de la distribution d'intensité du demi-motif de surstructure du cliché de diffraction, correspondant à l'un des deux membres de la macle, montre que les réflexions hk les plus intenses ont pour indices 1-2, 22, 1-7, 1-8 et 06. Le tracé des plans (hk) correspondants dans l'espace direct, Figure 6.11, nous donne accès à l'ensemble des sites interfoliaires des cations Ba^{2+} les plus probables.

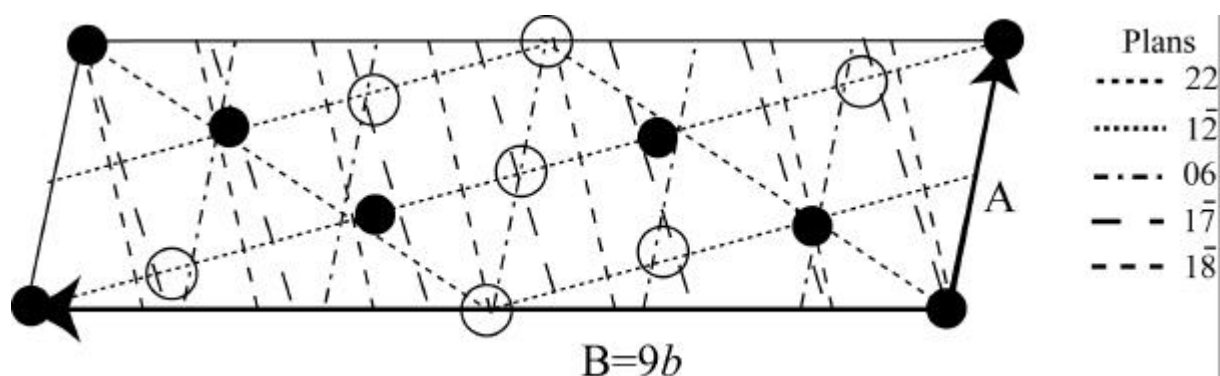


Figure 6.11 : plans hk donnant une forte contribution à la diffraction. Les cercles noirs représentent les sites probables pour Ba^{2+} . Les cercles blancs correspondent aux sites rejetés après calcul des facteurs de structures $F(hk0)$

Le calcul des facteurs de structure pour l'ensemble des réflexions hk faibles et intenses nous a permis de valider la distribution des sites représentés par les disques noirs et de rejeter ceux marqués par des cercles vides.

Afin de relier ensuite ces positions à celle du feuillet, il est nécessaire d'effectuer un changement d'origine du réseau direct pour la situer sur un cation Mn du feuillet (Figure 6.12). Nous constatons que les sites définis précédemment correspondent aux positions moyennes du baryum déterminées par l'analyse de la sous-structure par diffraction des rayons X (Figure 6.5)

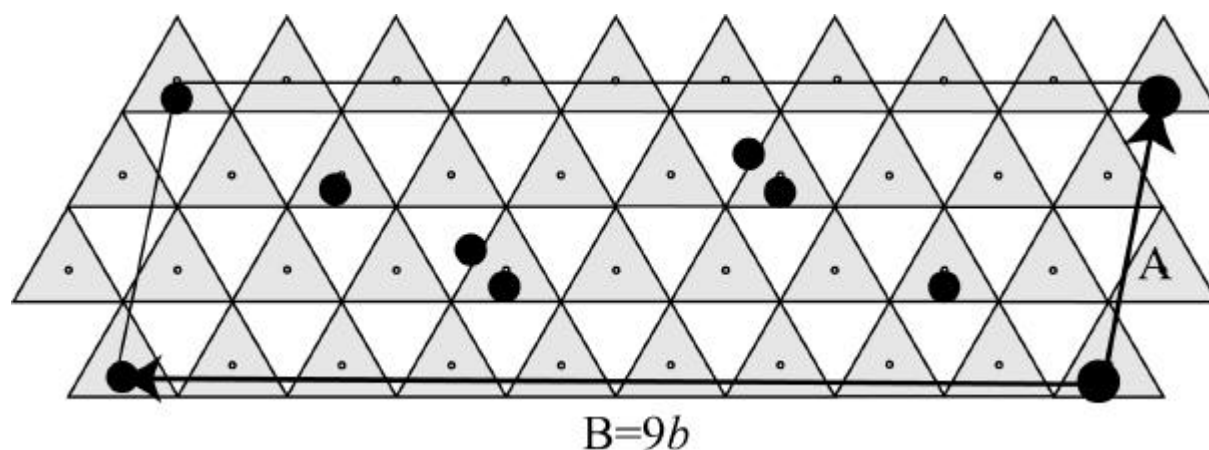


Figure 6.12 : Distribution des cations Ba^{2+} par rapport aux atomes de manganèse du feuillet

6.4.2. Fonction de Patterson, et potentiel électrostatique

Le baryum étant relativement lourd nous avons pu envisager de calculer la fonction de Patterson pour le plan $hk0$, afin vérifier et éventuellement mieux contraindre les positions interfoliaires du baryum. Nous avons donc dans un premier temps estimé l'intensité de chaque réflexion de surstructure du cliché de diffraction électronique sur une échelle allant de 1 à 10. Cette étape, fondamentale mais délicate, pourra être facilitée à l'avenir par l'enregistrement de clichés de diffraction numériques. Les taches de la surstructure ont été estimées à 10 également afin de soustraire artificiellement la contribution majoritaire du feuillet.

La fonction de Patterson $P(uv)$ est alors calculée. La distribution des maxima, Figure 6.13, nous renseigne sur les distances entre les cations Ba^{2+} . Remarque : afin de faciliter la représentation l'angle g_s entre les directions u et v , normalement égal à 100.4° , n'a pas été respecté. Donc seules les coordonnées u et v des maxima ont une signification, et non les distances entre ces maxima et l'origine.

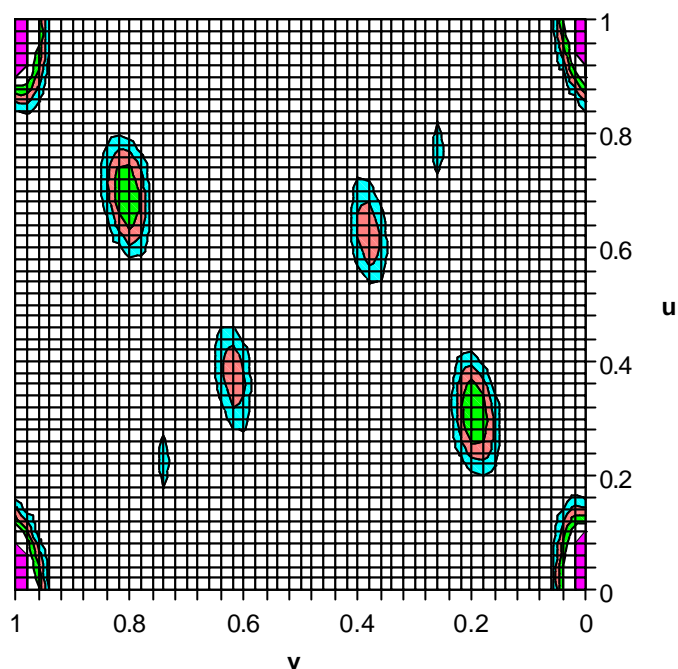


Figure 6.13 : Fonction de Patterson 2D donnant les distances entre deux cations Ba^{2+} dans la maille de surstructure AB . Remarque : afin de faciliter la représentation l'angle g_s entre les directions u et v , normalement égal à 100.4° , n'a pas été respecté

Nous pouvons alors recalculer les positions des cations Ba^{2+} dans la maille AB et en déduire la phase ϕ du facteur de structure afin de reconstruire le potentiel électrostatique. La distribution de la densité électronique, Figure 6.14, est compatible avec la distribution des sites déterminée précédemment.

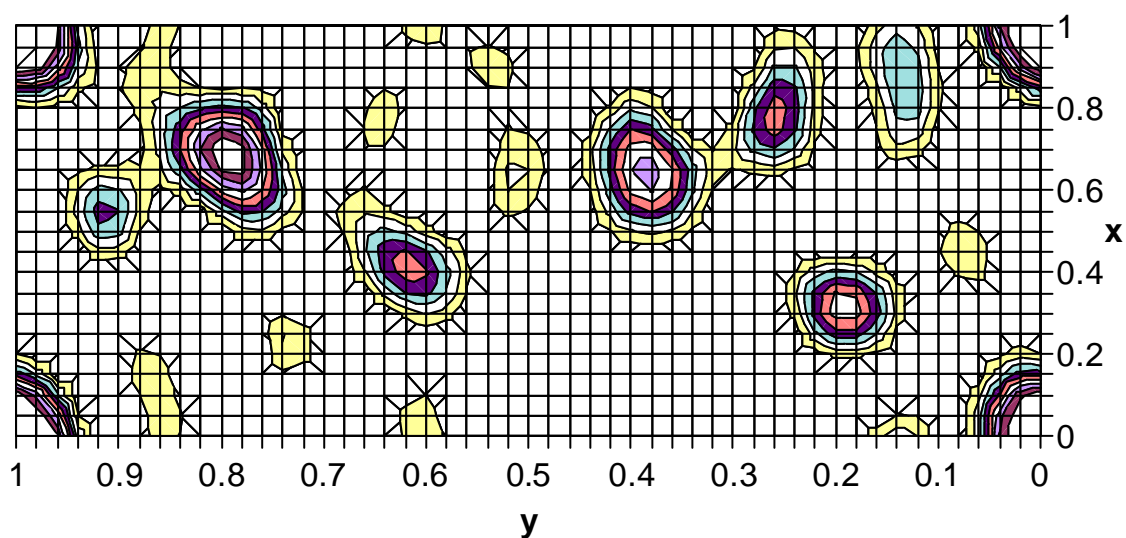


Figure 6.14 : Potentiel électrostatique illustrant la répartition de la densité de charge dans la maille AB . Remarque : afin de faciliter la représentation l'angle g_s entre les directions x et y , normalement égal à 100.4° , n'a pas été respecté

6.4.2.1. Reconstruction du réseau réciproque correspondant à la distribution de Ba^{2+}

Nous avons enfin recalculé la position et l'intensité des bâtonnets hk dans le réseau réciproque correspondant à la distribution de cations Ba^{2+} que nous avons déterminée empiriquement Figure 6.15a.

Un calcul identique a été réalisé pour la deuxième moitié de la macle pour laquelle la maille et la distribution des cations est symétrique par rapport au plan perpendiculaire à l'axe B . La position et la distribution des intensités des taches après superposition des deux réseaux réciproques, Figure 6.15b, est compatible avec le motif le motif du diffractogramme électronique. Nous pouvons notamment constater que nous avons pu reproduire un motif en chevrons caractéristique de cette surstructure.

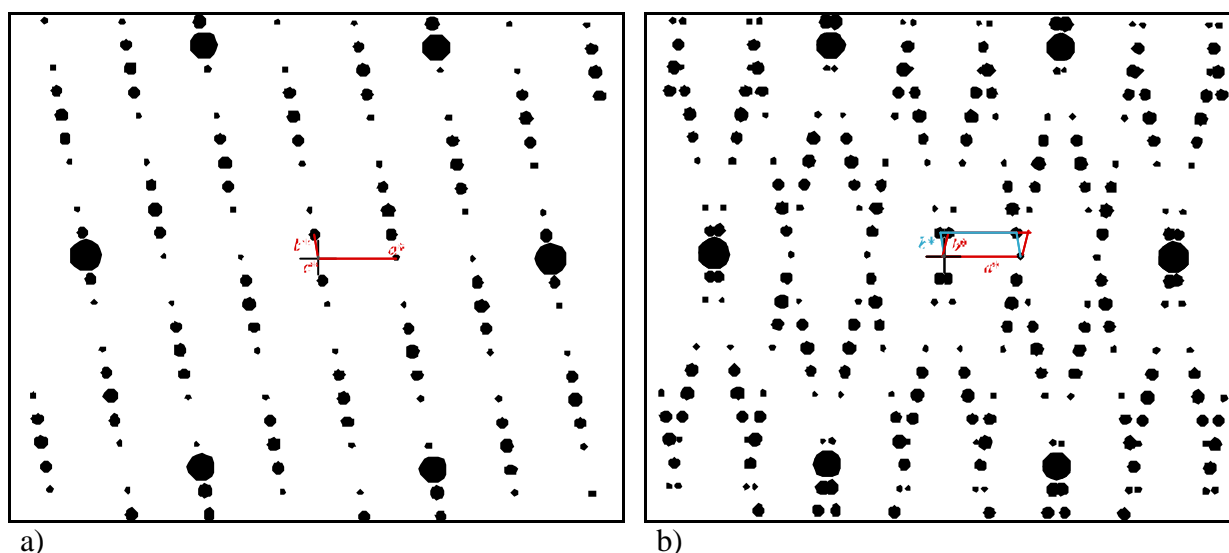
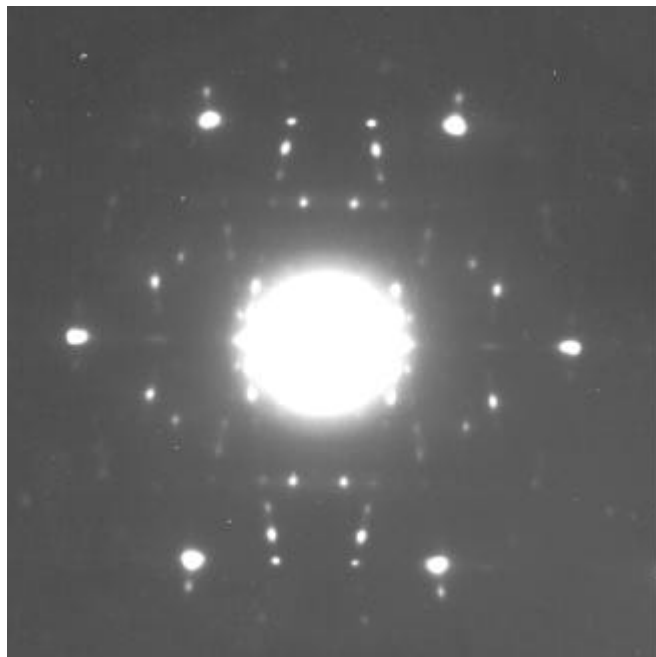


Figure 6.15 : Calcul du cliché de diffraction des électrons (calcul du réseau réciproque avec CaRIne) (a) pour un membre de macle (b) superposition des deux réseaux correspondant à chaque membre de la macle

Remarque : une observation attentive des taches de surstructure constituant les motifs en chevrons des différents clichés SAED obtenus a révélé l'existence en réalité de deux types de surstructures très similaires, la première étant caractérisée par une périodicité $B = 9b$ et l'autre par $B = 8b$ qui s'interprète exactement de la même manière. Les résultats obtenus ne seront pas décrits ici.



6.5. Ce qu'il faut retenir

La simulation des diffractogrammes des rayons X sur poudre de deux échantillons de birnessite « monoclinique » saturée au baryum, enregistrés à pression atmosphérique et sous vide, nous a permis de déterminer dans un premier temps les positions moyennes occupées par le cation Ba^{2+} interfoliaire.

Puis, l'étude des clichés de diffraction électroniques obtenus pour ces échantillons a révélé deux types de surstructures « en chevrons », caractérisés par une périodicité $B = 8b$ et $B = 9b$. Pour cette dernière, l'ensemble des réflexions hk a pu être indexé dans deux mailles de surstructure tricliniques maclées, telles $A^* = 2/3 a^*$, $B^* = b^*/9 - a^*/27$ et $g_s^* = 79.6^\circ$ et 100.4° , le plan de macle étant perpendiculaire à l'axe A^* . La maille de surstructure dans l'espace direct, de très grandes dimensions en particulier dans la direction B , a pu alors être calculée à partir des valeurs de A^* , B^* et g_s^* en indexant les réflexions de surstructure $hk\ell$ nombreuses et intenses du diffractogramme X de BaBi-2 : $A = 7.87 \text{ \AA}$, $B = 25.56 \text{ \AA}$ et $g_s = 100.4^\circ$ et 89.6° .

Enfin, à l'aide de méthodes intuitives nous avons alors essayé d'approcher la distribution périodique des cations interfoliaires responsable de ces motifs de diffraction complexes. La superposition réseau réciproque reconstruit à partir des distributions de cations

Ba^{2+} déterminées par des plusieurs méthodes empiriques a finalement permis reproduire une distribution d'intensités des taches en chevrons similaire à celle observée. Le motif n'est pas parfaitement reproduit, cependant les maxima d'intensités de long des directions b^* sont bien localisés au bon endroit dans le réseau réciproque.

Cette première détermination reste à améliorer en utilisant des outils plus performants. L'acquisition d'un cliché de diffraction électronique numérique sur caméra CCD offrira la possibilité d'une mesure précise l'intensité relative des taches de surstructure. L'utilisation de programmes de calcul cinématique ou dynamique devrait permettre alors de simuler le diffractogramme et de localiser de façon plus précise les cations Ba^{2+} dans l'espace interfoliaire. De plus, le baryum est un cation relativement lourd pour espérer pouvoir imager leur distribution périodique. Les images haute-résolution de la structure acquises au cours de ce travail restent à exploiter.

CHAPITRE 7 : La famille des birnessites hydrothermales

La birnessite synthétisée en conditions hydrothermales à partir de Mn(VII) (Chen et al., 1996a; Chen et al., 1996b) a été la première variété de birnessite synthétique décrite comme ayant, à haut pH (~13), un feuillet de symétrie hexagonale comme la birnessite naturelle. Nous avons donc cherché à affiner cette description structurale, et nous avons en particulier étudié les éventuelles variations de cette structure selon la nature du cation interfoliaire.

7.1. Les échantillons de birnessite hydrothermale

7.1.1. Synthèses des échantillons de birnessite

Les échantillons étudiés dans ce chapitre ont été préparés selon le protocole de Chen (§ 2.1.2.3) en conditions hydrothermales douces (170°C – 4 jours) soit directement à partir du permanganate de sodium ou de potassium, soit par échange cationique dans des solutions contenant les cations de différents sels (§ 2.1.3).

7.1.1.1. Synthèses hydrothermales sodiques et potassiques

La Figure 7.1 révèle que la birnessite potassique KBi (courbe noire en trait plein) possède la même structure cristallographique globale, mais est légèrement mieux cristallisée que la variété sodique NaBi (courbe en pointillés), conformément aux observations de Chen et al. (1996a; 1996b) : les réflexions de KBi apparaissent en effet plus fines ($\Delta 2\theta = 0.65^\circ$ vs. 1.07°) et présentent un meilleur rapport signal sur bruit. Les différences d'intensité observées pour les maxima situées vers $42.2^\circ 2\theta$ proviennent des facteurs de structure qui varient en fonction de la nature du cation compensateur.

Par conséquent, les échanges cationiques ont été réalisés exclusivement à partir de la variété de birnessite potassique.

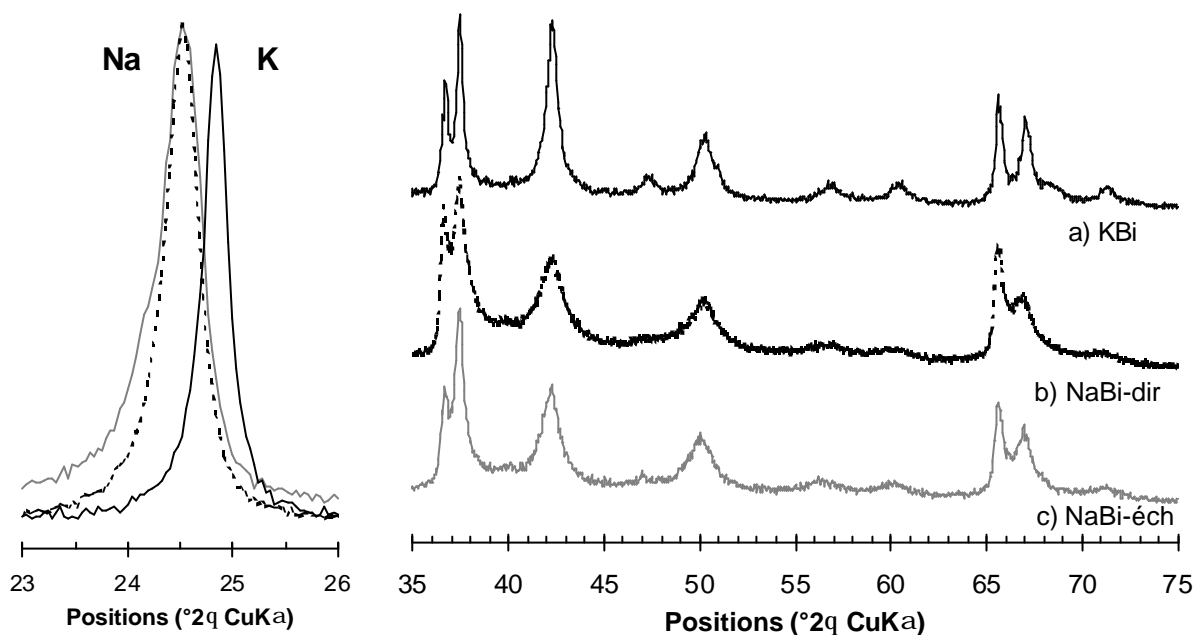


Figure 7.1: Comparaison des diffractogrammes des variétés (a) potassiques KBi (trait noir), (b) sodiques NaBi-direct (pointillés) synthétisées directement à partir du permanganate de sodium et potassium, respectivement, et (c) de la birnessite sodique NaBi-éch obtenue après échange cationique à partir de KBi (trait gris)

7.1.1.2. Echanges cationiques : famille des alcalins et des alcalino-terreux

Les échanges cationiques ont été réalisés avec plusieurs cations A^{n+} alcalins et alcalino-terreux, à partir de la birnessite potassique KBi. Nous avons tout d'abord vérifié que le diffractogramme X de l'échantillon obtenu par échange sodique (NaBi-éch) était bien similaire à celui de la variété sodique synthétisée directement à partir de NaMnO_4 (NaBi-direct).

La comparaison des deux diffractogrammes (Figure 7.1) montre des distances interfoliaires $d(001)$ très proches pour les deux échantillons (7.226 \AA). Notons que la réflexion 002 de NaBi-éch présente un épaulement côté petits angles sur lequel nous reviendrons ultérieurement (§ 7.3.4.2).

La comparaison des diffractogrammes X dans la région angulaire $30\text{-}70^\circ 2\theta$, Figure 7.1b et c, confirme que l'échange cationique à partir de KBi permet d'obtenir une birnessite sodique NaBi-éch de meilleure qualité cristalline que NaBi-direct : les réflexions hkl sont

plus fines (FWHM = 0.89° et 1.07° respectivement pour la réflexion située à 42.2°), les premières réflexions sont également mieux résolues.

7.1.1.3. Expériences complémentaires pour l'étude de la stabilité

a) Stabilité thermique

Afin d'étudier la stabilité thermique de la variété hydrothermale KBi, le diffractogramme de rayons X de KBi a été enregistré *in situ* à différentes températures comprises entre 100 et 350°C .

b) Stabilité chimique : stabilisation à bas pH

700 mg de birnessite hydrothermale potassique KBi ont été équilibrés à pH 4 selon le protocole décrit au § 2.1. La consommation de protons est faible : seulement 3 mL d'acide HCl 0.1 M ont été nécessaires pour atteindre et maintenir le pH désiré, alors qu'il a fallu 10 mL pour équilibrer la birnessite potassique haute-température (*cf* chapitre 10, § 10.4.2) ou la birnessite sodique triclinique synthétisée par oxydation de Mn^{2+} (Silvester et al., 1997) dans les mêmes conditions. Il faut également noter que les diffractogrammes de rayons X haut et bas pH sont identiques (*cf* annexe E – Figure E.2).

Les analyses chimiques indiquent qu'aucune réaction ne semble avoir eu lieu : l'échantillon contient encore une quantité significative de cations K^+ ($\text{K/Mn} = 0.198$), alors que la totalité des ions Na^+ sont rejetés en solutions lors de l'équilibre à bas pH de la birnessite NaBi triclinique (Silvester et al., 1997).

7.1.2. Morphologie des cristaux de birnessite hydrothermale

Les observations par microscopie électronique à balayage, Figure 7.2, révèlent que les cristaux de KBi, en forme de fines plaquettes de dimension typique de $1\ \mu\text{m}$ par 20 nm d'épaisseur, sont agrégés en amas compacts globulaires en forme de roses des sables.

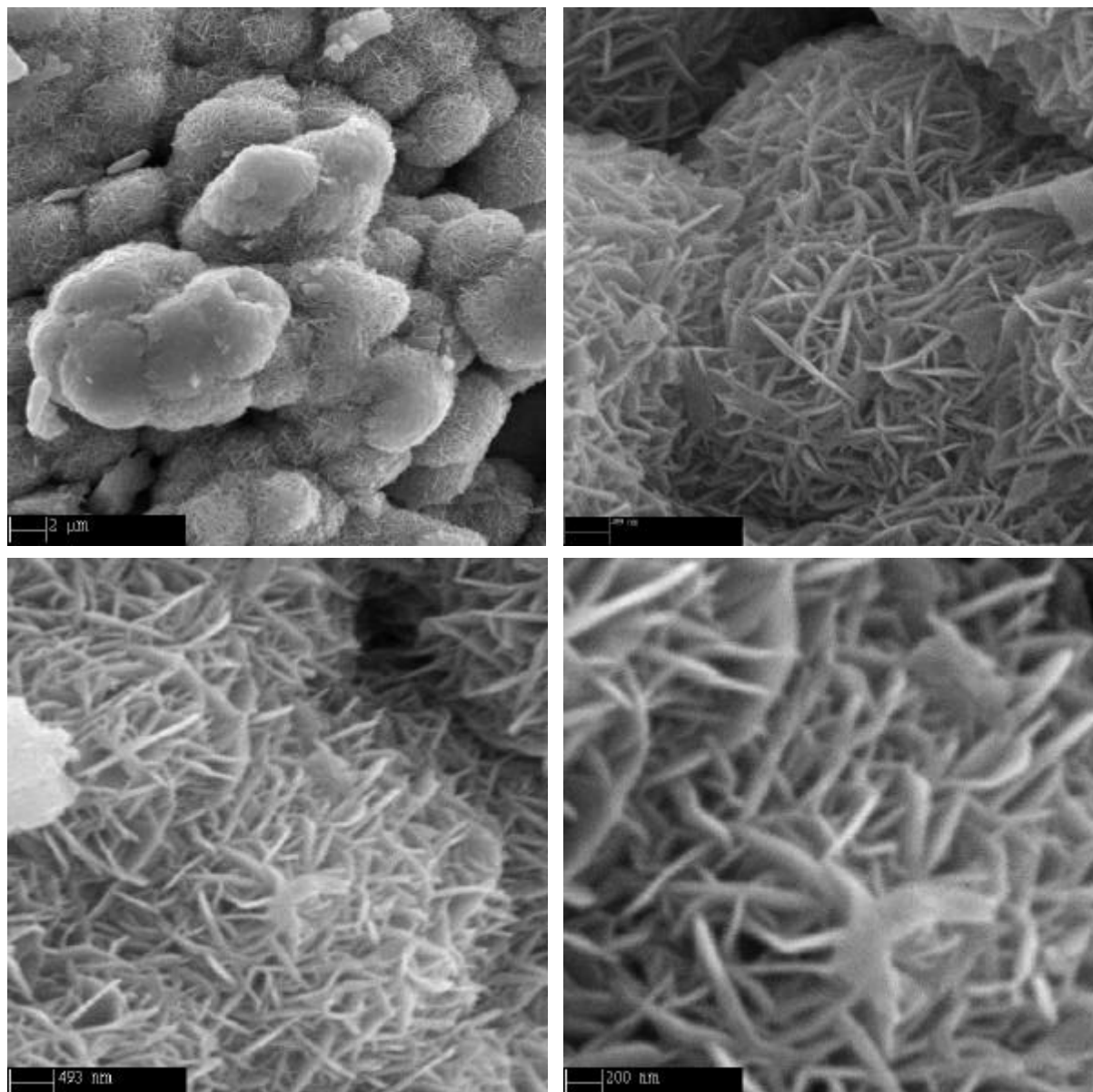


Figure 7.2 : Images MEB en électrons secondaires des cristaux de birnessite hydrothermale : plaquettes 1 µm x 20 nm, agrégées en amas en forme de roses des sables

Cette morphologie particulière est un sérieux obstacle pour la réalisation de lames orientées, qui permettraient par diffraction X d'analyser spécifiquement les réflexions basales 00 ℓ . En effet, l'utilisation de solution défloculante comme le pyrophosphate de sodium couplée aux ultra-sons n'a pas permis de désagréger ces édifices et de séparer ainsi les plaquettes de birnessite.

7.1.3. Caractérisations chimiques et thermiques

7.1.3.1. Rapports cation A / Mn total (ICP) et spéciation du manganèse. Quantité de charges foliaires et interfoliaires

Les résultats des analyses chimiques sont présentés dans la Table 7.1. Le degré d'oxydation moyen du manganèse, mesuré uniquement pour les échantillons KBi et NaBi-direct (et supposé identique pour les autres échantillons), est égal à 4.0. La birnessite hydrothermale contient donc uniquement du manganèse IV. L'absence de manganèse III indique que la charge foliaire de la birnessite hydrothermale est due uniquement à la présence de lacunes foliaires.

	Rapport cationiques (ICP)		Total des charges	% échange	ATD-TG		Quantité de H ₂ O
	y = A / Mn	y' = K / Mn			Température	Perte de poids	
Cs	0.298	0.012	0.310	96	170°C	7.0 %	0.39
K	0.320	–	0.320	–	141°C	7.51 %	0.43
Ba	0.203	0.006	0.412	98.5	254°C	7.02 %	0.37
Sr	0.150	0.044	0.344	87	202°C	6.62 %	0.35
Na-direct	0.315	–	0.315	–	131°C	10.33 %	0.60
Na-éch	0.288	0.018	0.306	94	–	–	–
Mg (1 ^{er} éch)	0.050	0.198	0.298	33.5	–	–	–
Mg (2 ^e éch)	0.095	0.114	0.305	62.2			
Ca	0.157	0.048	0.362	86.7	196°C	11.1 %	0.61

Note : le degré d'oxydation de KBi et NaBi-direct, égal à 4.0, n'a pas été mesuré pour les autres échantillons.

Table 7.1 : Analyses chimiques et thermiques des échantillons de birnessite hydrothermale A₁Bi, où A désigne le cation interfoliaire alcalin ou alcalino-terreux.

Pour tous les échantillons A₁Bi, exception faite de MgBi, la quantité de potassium résiduelle après échange cationique est faible ($K/Mn < 1-5\%$) et sera ignorée lors de l'élaboration des modèles structuraux. Pour l'échange $K^+ \rightarrow Mg^{2+}$, deux cycles d'échange de 3*24 h dans une solution $MgCl_2$ 1M n'ont pas suffi à échanger plus de ~60 % des cations K^+ .

La quantité de charges ne semble pas toujours conservée lors de l'échange cationique (en tenant compte de la précision des analyses par ICP), en particulier pour la birnessite saturée au baryum révélant peut-être des variations de sélectivité des différents cations alcalins et alcalino-terreux. Paterson et al. (1994) mentionnent en effet une plus grande

sélectivité de Ba^{2+} par rapport à Ca^{2+} pour les phyllomanganates, et Drits et al. (1998) ont constaté pour la variété de birnessite « monoclinique » une diminution de 1/3 de la charge interfoliaire lors de l'échange cationique $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$.

7.1.3.2. Analyses par ATD/TG

L'analyse thermique par ATD-TG des différents échantillons de birnessite hydrothermale ABi permettent de constater l'absence de réaction endo- ou exothermique autre que la déshydratation vers 150°C et la fusion à 950°C (l'ensemble des courbes peut être consulté dans l'annexe B). La stabilité thermique de la birnessite hydrothermale apparaît ainsi supérieure à celle de la variété *1M* synthétisée à 25°C (synthèse par oxydation de Mn^{2+}) pour laquelle une transition de phase semble avoir lieu vers 250°C. Cette stabilité supérieure est confirmée par le diffractogramme de rayons X enregistré à 250°C pour KBi qui montre que la structure lamellaire est conservée (§ 7.2.3 – Figure 7.1), et n'a subi qu'une déshydratation, ce qui n'est pas le cas pour la birnessite « monoclinique » dont la structure est déjà considérablement dégradée à cette température (cf § 10). S'il est vrai que le comportement en température n'a été étudié par diffraction X que pour la variété potassique, les courbes ATD-TG de KBi et NaBi, similaires, laissent supposer *a priori* un comportement avec la température semblable pour ces deux cations.

Les analyses thermiques ATD-TG couplées ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons ABi afin de déterminer la quantité d'eau structurale de chacun d'eux, et de détecter ainsi d'éventuelles variations selon la nature du cation. Les résultats, présentés dans la Table 7.1, montrent que, malgré la précision limitée de ces mesures, il est tout de même possible d'esquisser une tendance : plus le cation est petit, et plus son taux d'hydratation est important. Cette constatation peut s'expliquer par le fait que plus le cation est petit, plus les distances d'interaction cation- H_2O sont courtes, et donc plus le cation a une énergie d'hydratation élevée (Sato et al., 1992).

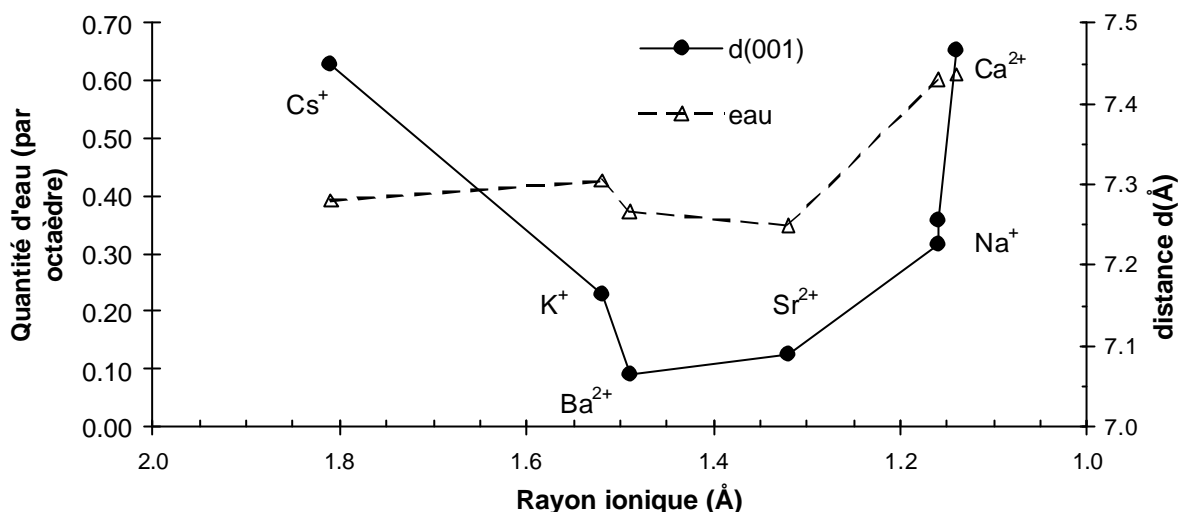
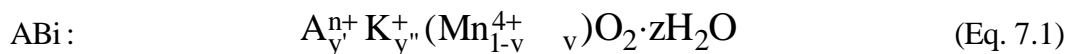


Figure 7.3 : Variation de la teneur en eau en fonction du rayon ionique du cation (triangles). Comparaison avec l'évolution de la distance interfoliaire $d(001)$ (disques noirs)

Cependant, afin de déterminer avec plus de précision la teneur en eau structurale, il serait souhaitable d'utiliser à l'avenir une technique pour laquelle la température du four n'augmente qu'après stabilisation de la perte de poids. A défaut, afin de minimiser les effets cinétiques il serait préférable de diminuer la vitesse de chauffe de 10 °C/min à 1 °C/min seulement pendant la période de déshydratation. Toutefois, la spectroscopie Infra-Rouge semble être la technique la mieux adaptée pour de telles analyses ; elle permettrait sans doute de quantifier à la fois les molécules d'eau et les groupements hydroxyles interfoliaires.

7.1.3.3. Formules chimiques et structurales

A partir des analyses chimiques et thermiques, nous avons déterminé les formules chimiques et structurales de chaque échantillon de birnessite hydrothermale. La formule générale peut être écrite comme suit :



Le taux de lacune v peut être calculé selon la relation :
$$v = \frac{y}{4+y} \quad (\text{Eq. 7.2})$$

où y est le nombre total de charges interfoliaires par manganèse, donné dans la Table 7.1. La Table 7.2 regroupe l'ensemble des formules structurales des échantillons de birnessites hydrothermales étudiées dans ce chapitre.

Formules structurales	
Cs ⁺	Cs _{0.277} ⁺ K _{0.011} ⁺ (Mn _{0.928} ⁴⁺ 0.072) O ₂ · 0.36 H ₂ O
K ⁺	K _{0.296} ⁺ (Mn _{0.926} ⁴⁺ 0.074) O ₂ · 0.40 H ₂ O
Sr ²⁺	K _{0.150} ⁺ K _{0.044} ⁺ (Mn _{0.914} ⁴⁺ 0.086) O ₂ · z H ₂ O
Ba ²⁺	Ba _{0.184} ²⁺ K _{0.005} ⁺ (Mn _{0.907} ⁴⁺ 0.093) O ₂ · 0.34 H ₂ O
Na ⁺	Na _{0.292} ⁺ (Mn _{0.926} ⁴⁺ 0.074) O ₂ · 0.32 H ₂ O
Na ⁺ ech	Na _{0.268} ⁺ K _{0.016} ⁺ (Mn _{0.929} ⁴⁺ 0.071) O ₂ · 56 H ₂ O
Mg ²⁺ (1 ^{er} éch)	Mg _{0.046} ²⁺ K _{0.184} ⁺ (Mn _{0.931} ⁴⁺ 0.069) O ₂ · z H ₂ O
Mg ²⁺ (2 ^e éch)	Mg _{0.195} ²⁺ K _{0.114} ⁺ (Mn _{0.923} ⁴⁺ 0.077) O ₂ · z H ₂ O
Ca ²⁺	Ca _{0.144} ²⁺ K _{0.044} ⁺ (Mn _{0.917} ⁴⁺ 0.083) O ₂ · 0.56 H ₂ O

Table 7.2 : Formule structurale déterminée à partir des analyses chimiques et thermiques pour chaque échantillon de birnessite hydrothermale ABi

7.2. Indexation des diffractogrammes de rayons X

Les échantillons de birnessite hydrothermale ont été exclusivement étudiés par diffraction des rayons X puisque les clichés de diffraction électronique ont montré l'absence de réflexions de surstructure.

7.2.1. Comparaison des diffractogrammes X des différents échantillons ABi

7.2.1.1. Distances interfoliaires : variations selon la nature du cation A

L'observation de la partie petits angles (5°-30° 2θ) des diffractogrammes X de chaque échantillon ABi met en évidence des variations de la distance interfoliaire selon la nature chimique du cation compensateur A qui peuvent être attribuées aux différences de taille de ces cations et de leur degré d'hydratation comme le suggéraient les analyses ATG.

La Figure 7.4, qui illustre la variation de la distance interfoliaire $d(001)$ en fonction du rayon ionique du cation compensateur, montre celle-ci décroît dans un premier temps avec le rayon ionique (Cs⁺ > K⁺ > Ba²⁺), puis augmente à nouveau pour les cations Sr²⁺, Na⁺ et Ca²⁺ plus petits pour lesquels la quantité d'eau associée devient importante.

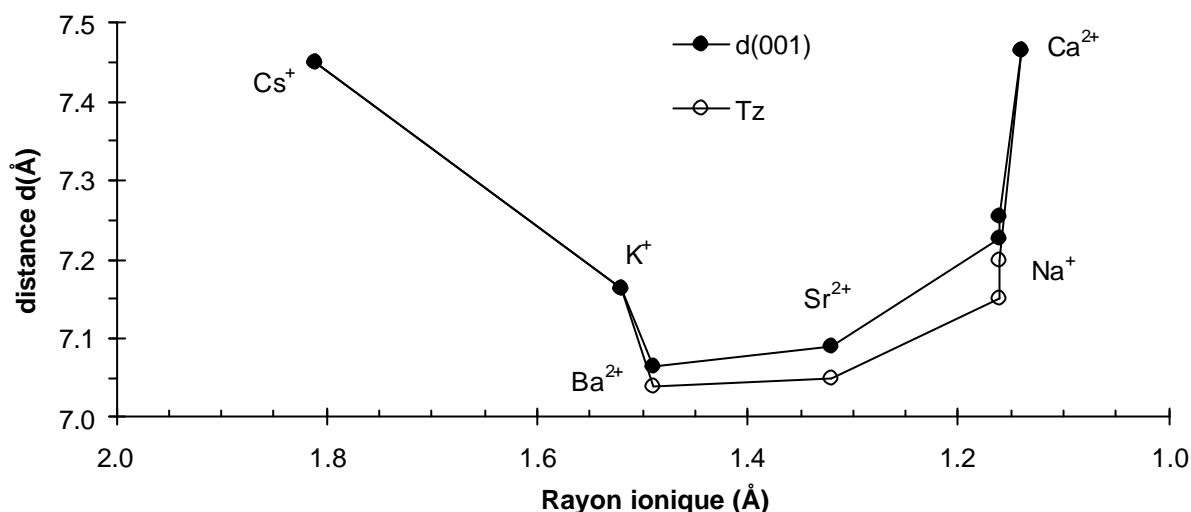


Figure 7.4 : Variation de la distance interfoliaire $d(001)$ en fonction du rayon ionique du cation compensateur. Les disques noirs correspondent aux positions angulaires des réflexions $d(001)$ tandis que les cercles blancs indiquent les distances interfoliaires T_z calculées par indexation des diffractogrammes X

7.2.1.2. Nature de l'empilement des feuillets des échantillons ABi

La comparaison de la partie grands angles de ces diffractogrammes ($30-75^\circ 2\theta$ – Figure 7.5) montre que leurs structures cristallographiques sont très similaires, excepté pour les échantillons MgBi-2 et CaBi. Il est intéressant de constater que dans le cas de la birnessite « monoclinique » (chapitre 6) les échantillons saturés avec ces cations présentaient également un comportement particulier : empilement OSOS pour CaBi et structure de type asbolane pour l'ion magnésium.

7.2.2. Indexation des diffractogrammes X de ABi, à 25°C

La symétrie des feuillets est hexagonale quelle que soit la nature du cation compensateur A, en accord avec l'homogénéité chimique du feuillet qui ne contient, d'après les analyses chimiques, que du Mn(IV). En revanche, l'empilement des feuillets dépend de la nature chimique du cation interfoliaire.

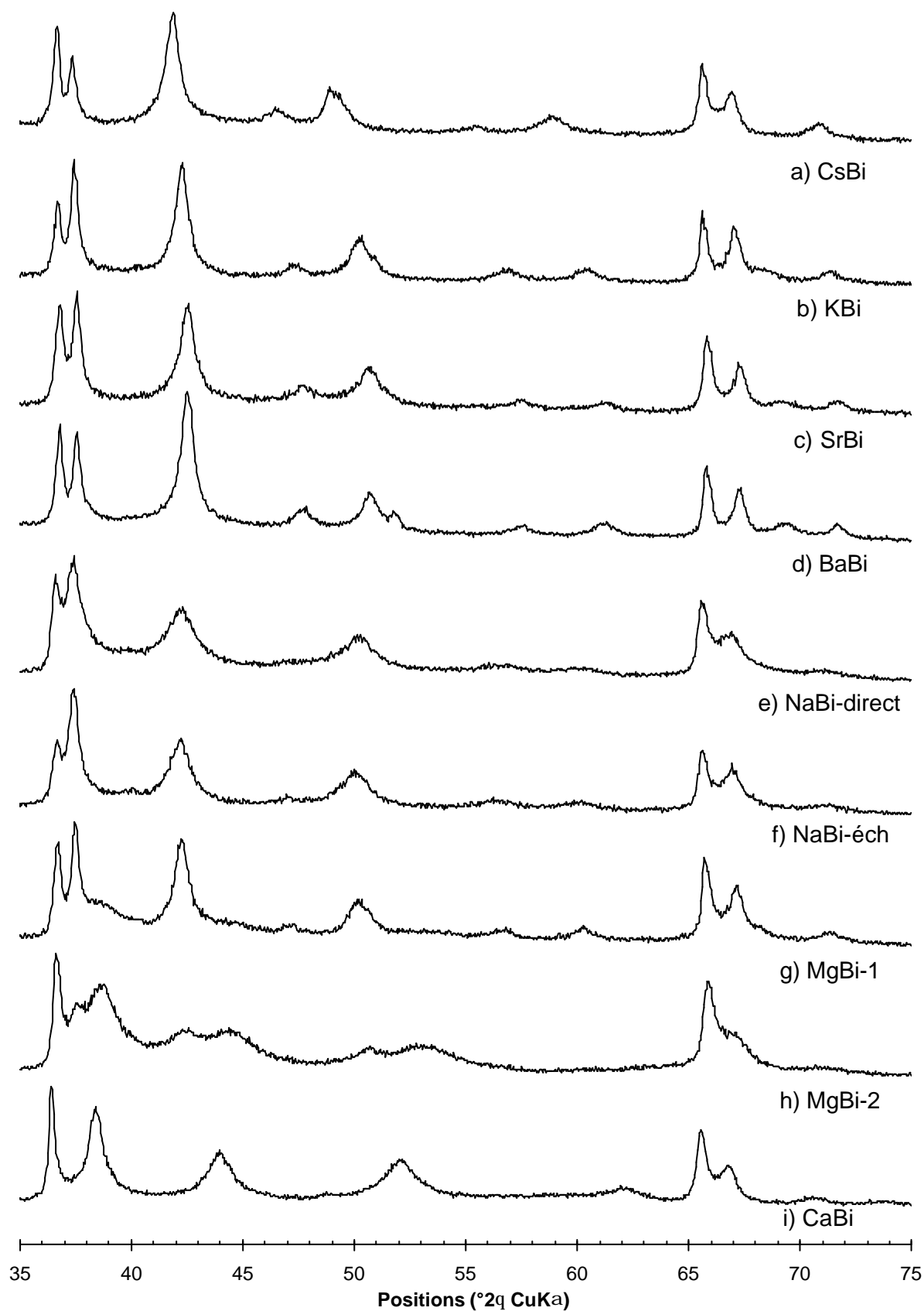


Figure 7.5 : Comparaison de la partie grands angles des diffractogrammes X des échantillons de birnessite hydrothermales saturés avec divers cations alcalins ou alcalino-terreux.

7.2.2.1. Empilement 3R – Détermination de la direction de déplacement des feuillets

Pour la majorité des cations alcalins et alcalino-terreux étudiés (Cs^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} et Na^+), la birnessite hydrothermale cristallise selon une structure rhomboédrique à trois feuillets (polytype 3R) qui peut être décrite dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ (Chen et al., 1996a; Chen et al., 1996b). D'après les critères d'extinction (Tables Internationales de Cristallographie, 1987), les réflexions hkl d'intensité non nulle ont pour indices, dans les axes ab orthogonaux, $20(3n+1)$, $11(3n-1)$, et $30(3n) / 02(3n)$, où n est un entier (Figure 7.6).

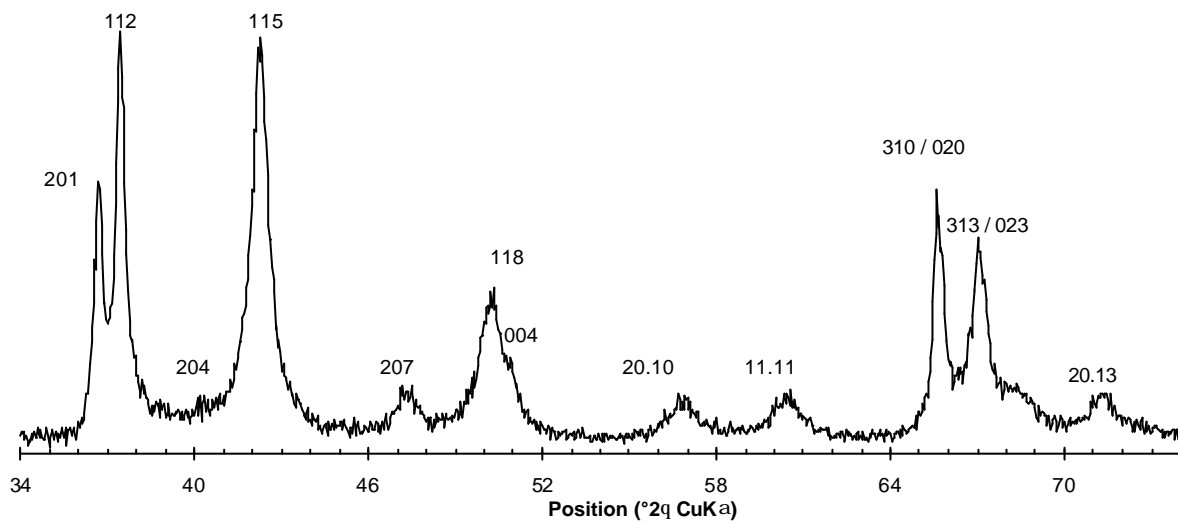


Figure 7.6 : Indexation du diffractogramme X dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ (exemple de KBi)

Cependant, l'indexation à partir des seules positions des réflexions hkl ne permet pas de déterminer la direction de déplacement des feuillets les uns par rapport aux autres. Il est nécessaire de prendre en compte les intensités des réflexions. Deux modes d'empilement sont envisageables, décrits par les séquences d'empilement compact suivants :

$$AbC \begin{smallmatrix} a' \\ b' \end{smallmatrix} CaB \begin{smallmatrix} a' \\ c' \end{smallmatrix} BcA \begin{smallmatrix} c' \\ b' \end{smallmatrix} AbC \quad \text{déplacement } T_x = c.\cos\mathbf{b} = -a/3 \text{ (3R}_-\text{)}$$

$$AbC \begin{smallmatrix} a' \\ b' \end{smallmatrix} BcA \begin{smallmatrix} b' \\ c' \end{smallmatrix} CaB \begin{smallmatrix} c' \\ a' \end{smallmatrix} AbC \quad \text{déplacement } T_x = c.\cos\mathbf{b} = +a/3 \text{ (3R}_+\text{)}$$

Les diffractogrammes calculés pour ces deux empilements montrent d'importantes différences d'intensité pour les réflexions hkl d'indices $\ell = 3n+1$ (20ℓ) et $\ell = 3n-1$ (11ℓ), pour la même valeur n (Figure 7.7). Pour le polytype 3R, les intensités des réflexions 20ℓ avec

$\ell = 3n+1$ sont nettement supérieures à celle des réflexions 11ℓ telles que $\ell = 3n-1$, pour la même valeur n , tandis que l'inverse est constaté pour les réflexions du polytype $3R_+$.

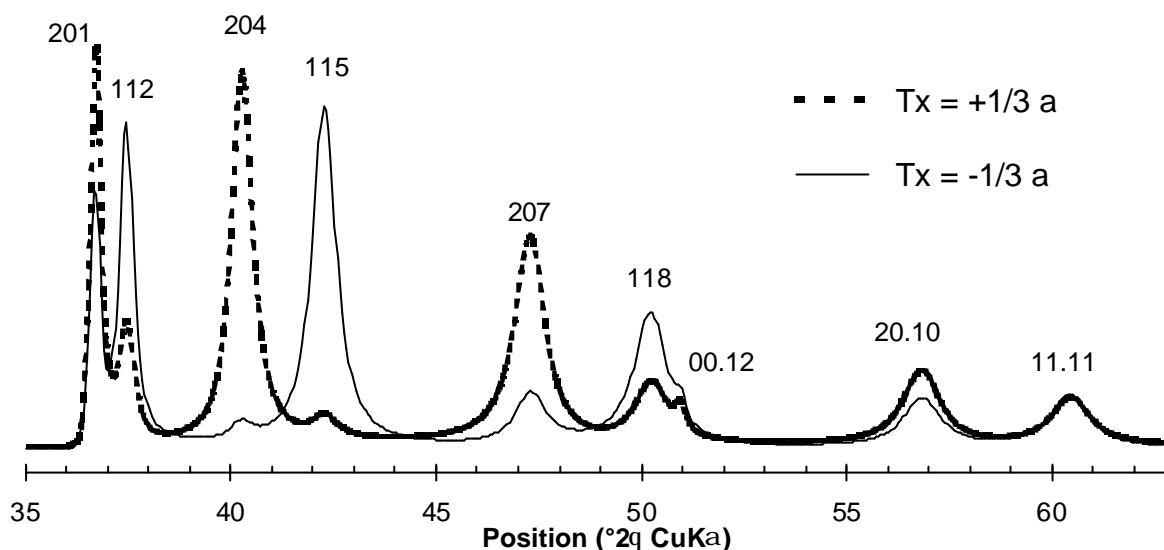


Figure 7.7 : Comparaison des polytypes $3R$ définis par des déplacements $T_x = +a/3$ (pointillés) ou $T_x = -a/3$ (trait plein)

La comparaison des diffractogrammes expérimentaux (Figure 7.5) avec ceux calculés pour les deux modes d'empilements $3R_+$ et $3R_-$ (Figure 7.7) nous permet d'affirmer sans ambiguïté que nous avons affaire chaque fois à un empilement de feuillets décalés de $-1/3a$ selon l'axe a (polytype $3R_-$).

Les tables d'indexation des réflexions pour l'ensemble des échantillons ABi enregistrés à 25°C sont données dans l'annexe D. Les paramètres de maille déterminés pour chacun sont rassemblés dans la Table 7.3. Les valeurs b varient entre 2.836 Å (Sr) et 2.848 Å (Ba et Na), valeurs typiques de la birnessite. Nous pouvons remarquer que la distance interfoliaire $T_z = c/3$ calculées à partir de l'indexation des diffractogrammes X est différente de la valeur $d(001)$ correspondant à la position angulaire de la réflexion basale 001 (Table 7.3 et Figure 7.4), en particulier pour les cations de taille moyenne, relativement hydratés, l'écart étant maximum pour NaBi-direct. Cette différence est pour l'instant inexpliquée. La morphologie particulière de ces cristaux ne nous a pas permis de préparer des lames orientées afin de vérifier la rationalité et la largeur de raie de la série des réflexions basales 00ℓ et détecter la présence d'une éventuelle interstratification ou d'une distribution d'épaisseur σ_z des feuillets.

Notons enfin que la valeur $T_z = c/3$ de CaBi (cation le plus petit) est du même ordre que celle de CsBi, cation le plus gros. Comme nous l'avions déjà suggéré plus haut (§ 7.2.1.1) cette différence peut être attribuée à l'hydratation très supérieure dans le cas de CaBi.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>d</i> (001)	<i>c</i>	<i>c</i> /3	<i>b</i> (1 feuillet)
Cs	4.928	2.845	7.450	22.350	7.450	102.43°
K	4.922	2.842	7.164	21.492	7.164	102.90°
Ba	4.910	2.835	7.064	21.120	7.040	103.09°
Sr	4.913	2.836	7.090	21.150	7.050	103.08°
Na direct	4.933	2.848	7.226	21.450	7.150	102.95°
Na éch	4.926	2.844	7.256	21.600	7.200	102.85°
Mg (1 ^{er} éch)						
Mg (2 ^e éch)						
Ca	4.930	2.848	7.466		7.466	90°

Note : Toutes les valeurs de *a*, *b*, *d*(001), *c* et *c*/3 sont données en Å

Table 7.3 : Comparaison des paramètres de maille des différents échantillons de birnessite hydrothermale

7.2.2.2. Empilement 1H

Contrairement aux autres échantillons, les feuillets de la birnessite calcique, également de symétrie hexagonale, s'empilent orthogonalement selon la séquence *AbC b'AbC b'AbC* (polytype 1H). L'indexation des réflexions est donnée sur la Figure 7.8.

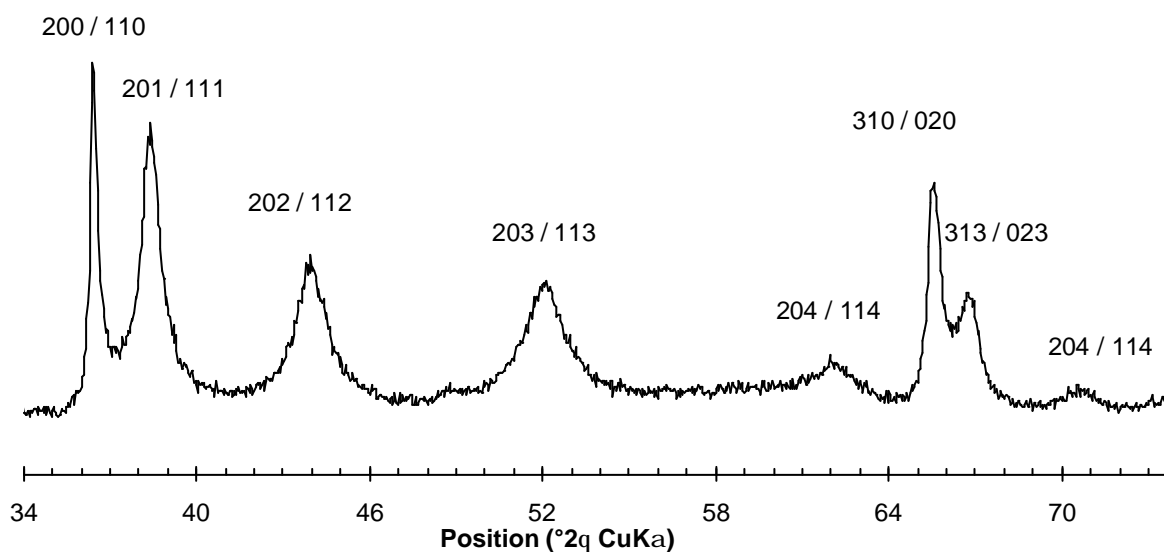


Figure 7.8 : Indexation du diffractogramme X de CaBi : empilement orthogonal à un feuillet

Pour la birnessite magnésienne, pour laquelle l'échange cationique $K^+ \rightarrow Mg^{2+}$ n'est que partiel, la situation semble intermédiaire. L'observation des diffractogrammes X des échantillons MgBi-1 et MgBi-2, obtenus après un et deux cycles d'échange de 3×24 h respectivement, montre clairement la transformation progressive de l'empilement de type $3R$ de KBi en un empilement de type $1H$ comme CaBi au fur et à mesure que les cations Mg^{2+} viennent remplacer les cations K^+ dans l'espace interfoliaire.

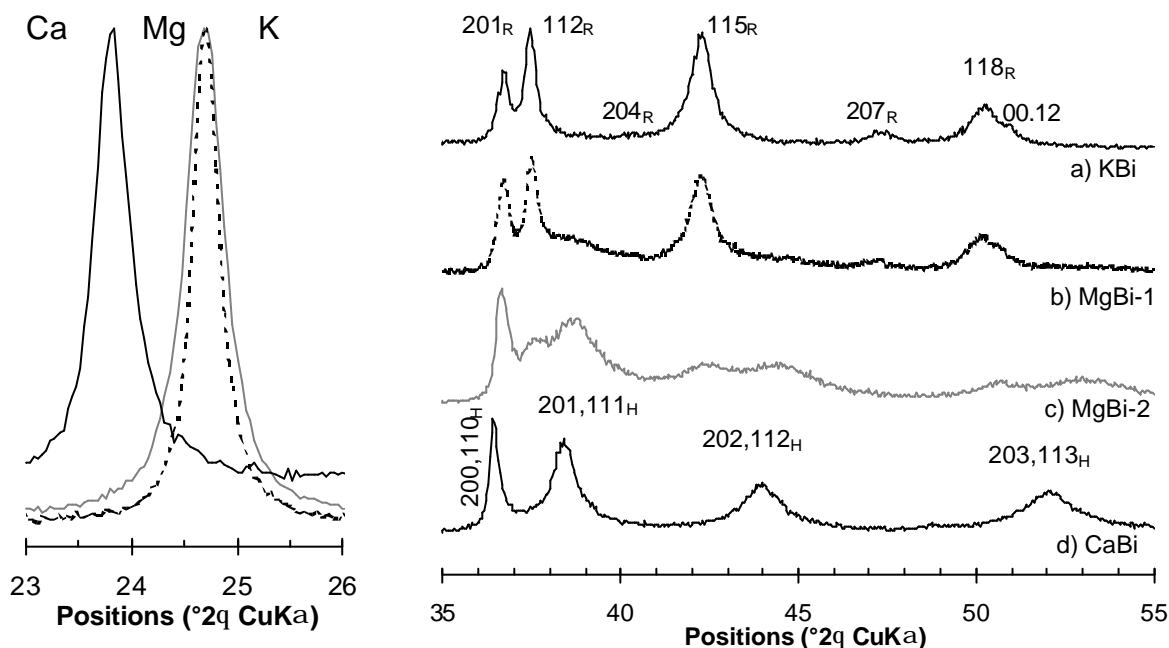


Figure 7.9 : Comparaison des diffractogrammes X de (a) KBi de structure $3R$ (trait noir), (b-c) MgBi-1 (pointillés) et MgBi-2 (trait gris) obtenus après un et deux cycles d'échange cationique, respectivement, et (d) CaBi de structure $1H$ (trait noir).

7.2.3. Indexation des diffractogrammes enregistrés en température

L'enregistrement des diffractogrammes in situ entre 25°C et 350°C , en atmosphère non contrôlée, nous a permis d'étudier la stabilité de la structure lamellaire.

La courbe d'évolution de la distance interfoliaire en fonction de la température (Figure 7.10a) montre qu'à 100°C la déshydratation débute, occasionnant une légère diminution de la distance interfoliaire. A 150°C , la déshydratation est déjà presque finie, conformément aux analyses thermiques par ATD-TG couplées qui montrent que la perte de l'eau structurale a lieu à 140°C .

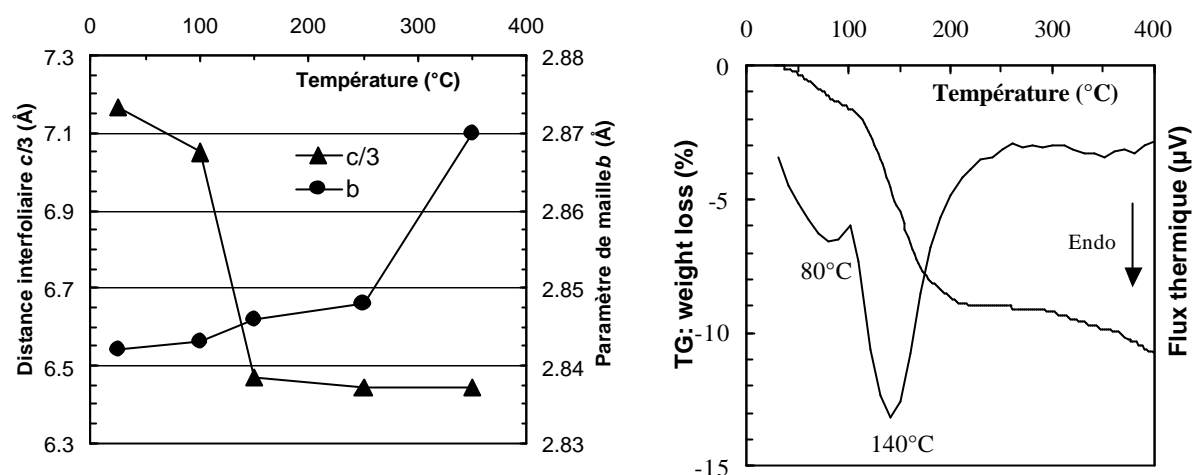


Figure 7.10: (a) Evolution de la distance interfoliaire $c/3$ (triangle) et du paramètre de maille b (disques) avec la température, et (b) courbes ATD-TG couplées

L'observation des diffractogrammes X dans la région angulaire 34° - 74° 2θ (Figure 7.11a à d) montre que la déshydratation n'affecte pas la structure lamellaire. La structure $3R$ est en effet conservée jusqu'à 350°C , les paramètres de maille dans le plan ab augmentent légèrement entre 25°C et 250°C (Figure 7.10a) en raison de l'agitation thermique.

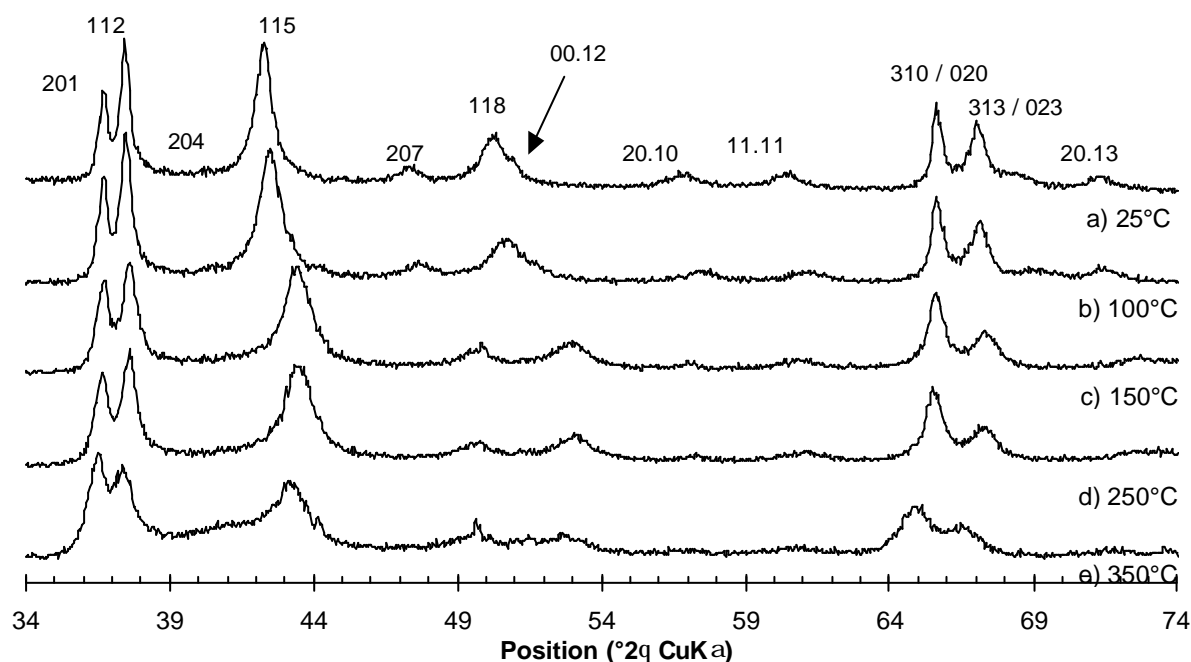


Figure 7.11 : Evolution des diffractogrammes X avec la température entre 25°C et 350°C (*in situ*)

A 350°C , si la structure est toujours lamellaire, et principalement de type $3R$, on note cependant une dégradation de la qualité cristalline avec l'apparition probable d'une nouvelle

phase (le maximum encore diffus apparu vers 40° ne peut être indexé avec les polytypes $3R$ ou $1H$ définis précédemment). L'indexation des réflexions montre, parallèlement à l'augmentation des paramètres de maille a et b , un déplacement de certaines réflexions par rapport aux positions théoriques, suggérant la présence d'une interstratification.

L'indexation des quatre diffractogrammes enregistrés pour la birnessite potassique KBi, à 100, 150, 250 et 350°C, est donnée en annexe D. Les paramètres de mailles sont rassemblés dans la Table 7.4.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>d</i> (001)	<i>c</i>	<i>c</i> /3
25°C	4.922	2.842	7.167	21.492	7.164
100°C	4.924	2.843	7.050	21.150	7.039
150°C	4.9294	2.846	6.494	19.401	6.467
250°C	4.933	2.848	6.468	19.32	6.443
350°C	4.971	2.870	6.442	19.32	6.443
<i>Note</i> : toutes les valeurs sont données en Å					

Table 7.4 : Paramètres de maille de KBi en fonction de la température d'enregistrement du diffractogramme

7.3. Simulations des diffractogrammes X des birnessites $3R$

La définition du feuillet est la même pour tous les échantillons. Celui-ci est lacunaire et ne contient que du Mn^{4+} , et les atomes d'oxygène occupent les positions idéales de l'empilement anionique compact ($x = -0.333 a$). L'« épaisseur » du feuillet a été fixée à 2 Å, comme pour les autres birnessites (Post et Veblen, 1990; Bartoli, 1997; Lanson et al., 2000; Lanson et al., 2002a; Lanson et al., 2002b), et n'a pas été affinée. Le nombre de sites vacants a été déterminé en fonction de la charge interfoliaire (Table 7.2). Les distances les distances Mn-O, courtes (1.918-1.925 Å- table 7.8) sont typiques des liaisons Mn^{4+} -O (Shannon, 1976; Lanson et al., 2000; Lanson et al., 2002a).

7.3.1. *Modèle structural $3R$: définition des sites interfoliaires*

L'empilement des feuillets selon la séquence $AbC_{\frac{a'}{b'}}CaB_{\frac{a'}{c'}}BcA_{\frac{c'}{b'}}AbC$ est caractérisé par le fait que les atomes d'oxygène situés de part et d'autre de l'espace interfoliaire coïncident en projection sur le plan ab (Figure 7.12). D'après Chen et al. (1996a), le cation occupe le centre du prisme situé au-dessus de la cavité tridentate du feuillet (site 1 de la

Figure 7.12b), et est lié directement à six atomes O_{feuille}_t . En réalité, le site 2 est totalement équivalent au site 1 puisqu'il est situé au-dessous de la cavité tridentate du feuillet adjacent.

En raison d'une répulsion électrostatique, ces deux sites 1 et 2 ne peuvent vraisemblablement être occupés que si le site octaédrique du feuillet, au-dessus ou en dessous duquel ce cation interfoliaire se trouve, est vacant. Cependant, d'après les formules structurales (Table 7.2), les feuillets de la birnessite hydrothermale ne contiennent que 7% à 9% de lacunes pour environ 0.3 cations monovalents. Un décalage en z important du cation interfoliaire en direction de la cavité tridentate est incompatible avec des distances A- O_{feuille}_t cohérentes d'un point de vue cristallographique. Dans ce cas, nous devons donc considérer qu'au moins 0.15 cations monovalents occupent un autre site interfoliaire localisé, par exemple, au centre des faces de ces sites prismatiques (site 3). Dans ce cas, le cation est lié à quatre O_{feuille}_t , et deux molécules d'eau situées de part et d'autre de la face du prisme.

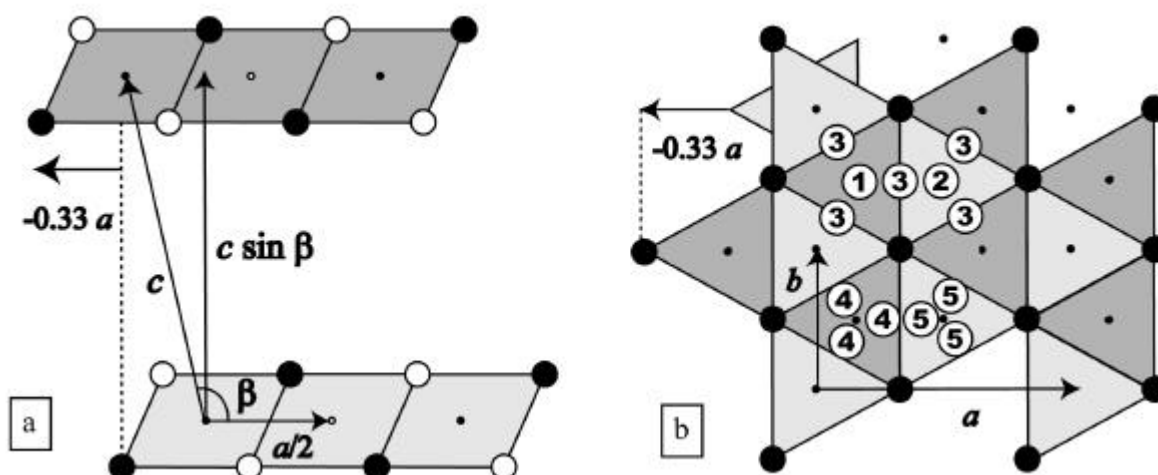


Figure 7.12 : Projection 2D de la structure du polytype 3R illustrant (a) l'empilement des feuillets (projection selon l'axe b) et (b) l'interfeuillet (projection selon l'axe c)

Les distances A- O_{feuille}_t sont toutes cohérentes d'un point de vue cristallographique. Le choix ne peut donc se faire qu'en terme d'une meilleure compensation locale de charge.

Il est également possible d'envisager que le cation occupe les sites 4 et 5 (équivalents à $1+2+3$), au centre des prismes mais décalés en direction des faces, conduisant à quatre distances A-O courtes et deux plus longues, sans considérer les molécules d'eau interfoliaires.

7.3.2. Gros cations monovalents, faiblement hydratés : Cs^+ et K^+

7.3.2.1. Choix du programme de simulation et affinement des profils de raies

Le modèle structural a été affiné en simulant les intensités et les profils des réflexions des diffractogrammes de KBi et CsBi enregistrés à 25°C. Tout d'abord, la largeur croissante des réflexions hkl témoigne de la présence de fautes d'empilement ($W_R = 0.10-0.16$), ce qui nous a amenés à utiliser le programme de simulation POWDINT (Plançon, 2002) permettant de prendre en compte ces défauts structuraux. Le rayon des domaines de diffusion cohérente (CSD) a été ajusté, afin de reproduire correctement les profils des différentes raies de diffraction, à 200-300 Å, pour des dimensions N moyennes et maximales de 6 et 30 feuillets.

7.3.2.2. Affinement des sites structuraux et de leurs taux d'occupation

La distribution des intensités des réflexions 20ℓ et 11ℓ , en général plus sensible à la variation des paramètres structuraux que les réflexions suivantes (310ℓ et 02ℓ), est habituellement considérée pour affiner les positions atomiques et leurs taux d'occupation, selon une procédure « essai-erreur ». L'un des avantages d'une telle procédure est qu'elle nous permet d'estimer quels sont les effets de diffraction associés à la variation de chaque paramètre structural.

Dans un premier temps, nous avons considéré que les cations K^+ ou Cs^+ occupaient uniquement les sites 1 et 2 équivalents (Chen et al., 1996a), le taux d'occupation total étant fixé à partir de la formule chimique. La distribution d'intensité du diffractogramme calculée pour un tel modèle (Figure 7.1a) est certes assez proche de celle observée sur le diffractogramme expérimental, mais n'est pas parfaitement reproduite. En particulier, un désaccord est observé pour les réflexions $201/112$, dont l'ajustement du rapport d'intensité nécessiterait l'introduction d'une proportion importante de lacunes (~15 %) incompatible avec la formule structurale calculée pour ces échantillons (Table 7.2). Si l'on considère que les feuillets contiennent 7 % de sites vacants, nous devons alors modifier la position du cation interfoliaire qui est le seul paramètre qui soit ajustable : en effet, les paramètres du feuillet sont fixés, et la position des molécules d'eau est moins sensible que celle de K^+ ou Cs^+ en raison d'un facteur de diffusion plus faible.

Un changement radical de la position de ces cations, localisés cette fois uniquement au centre des faces des cavités prismatiques (sites 3) ne modifie guère la distribution d'intensité (Figure 7.1b). Il semble donc difficile de contraindre efficacement les positions de ces cations à partir des intensités des réflexions $20\ell/11\ell$.

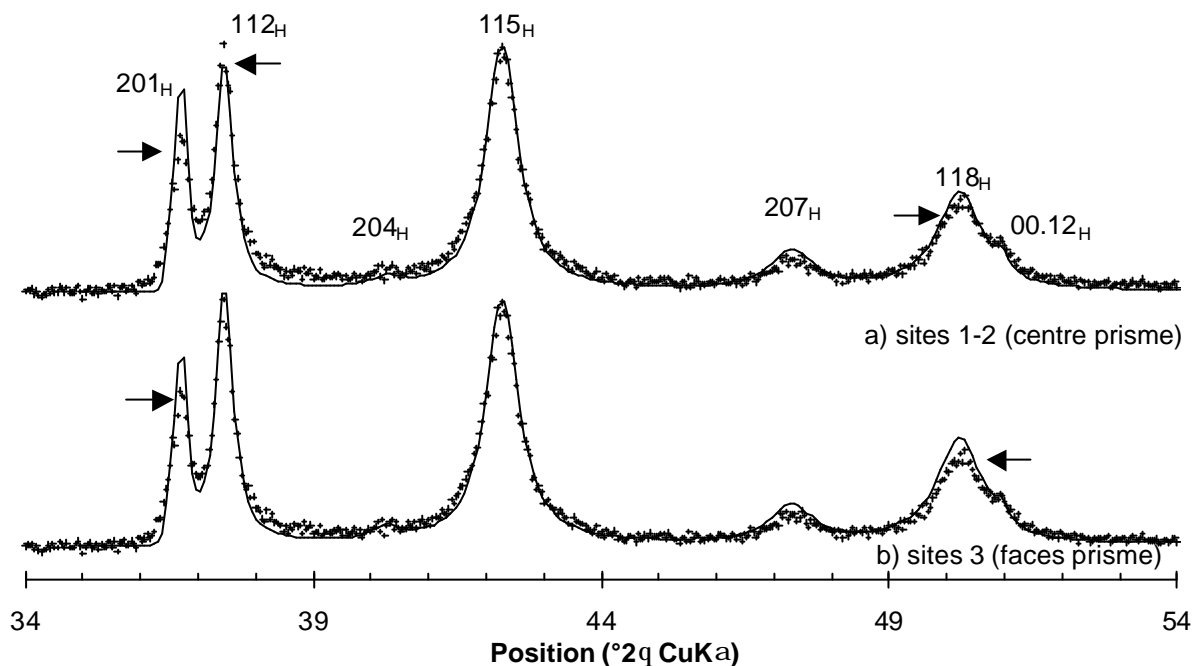


Figure 7.13 : Faible sensibilité des réflexions $20\ell/11\ell$ par rapport à la position du cation interfoliaire, localisé (a) au centre des cavités prismatiques (sites 1 et 2), ou (b) au centre des faces de ces prismes (sites 3). Exemple de KBi. Les flèches indiquent les désaccords d'intensité observés entre les diffractogrammes calculés (trait plein) et expérimentaux (croix)

En revanche, les réflexions $31\ell/02\ell$ se sont révélées très sensibles à la position du cation interfoliaire. La Figure 7.14 montre en effet que, après normalisation des diffractogrammes sur la réflexion $310/020$, l'intensité de la raie $313/023$ diffère pour chacun des modèles. Le premier modèle pour lequel le cation occupe uniquement les sites 1 et 2 est clairement à rejeter (raie $313/023$ beaucoup trop faible) alors que l'intensité de la raie $313/023$ est un peu trop grande pour le second modèle (site 3). Comme l'on s'y attendait, les sites 1-2 et 3 doivent être considérés simultanément.

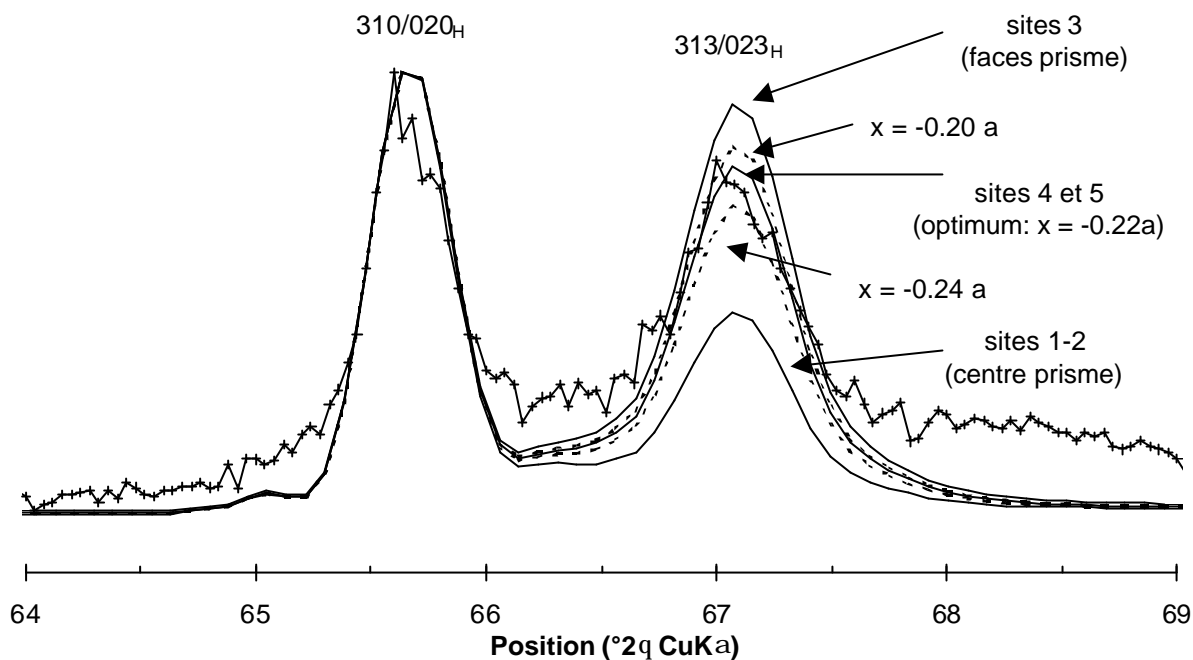


Figure 7.14 : Forte sensibilité de l'intensité relative des réflexions 310/020 et 313/023 à la position du cation interfoliaire localisé avec la même probabilité dans les sites 4 et 5. Exemple de KBi. Les diffractogrammes en trait pleins montrent les 3 modèles considérés (sites1, sites 3, et sites 4-5 optimum) Ceux en pointillés montrent la sensibilité de l'intensité de la réflexion 310/023 à la position du cation interfoliaire entre $x = -0.200 a$ et $x = -0.240 a$. La position optimale a été estimée à $-0.220 a$

Il faut noter cependant qu'il n'est pas possible de distinguer, au niveau des effets de diffraction, un modèle A dans lequel les cations interfoliaires occupent les sites 1-2 et 3, dont les taux d'occupation relative doivent être ajustés, d'un modèle B dans lequel ces cations occupent avec la même probabilité les sites 4 et 5. Nous avons donc préféré adopter le second, plus homogène au niveau des distances A-O_{feuille}. Le taux d'occupation des sites 4 et 5 est fixé par la formule structurale (Table 7.2) ; leur position, entre le centre et les faces de la cavité prismatique, a pu être affinée avec précision en considérant le rapport d'intensité relative des deux réflexions 310/020 et 313/023, comme l'illustre la Figure 7.14.

La position des molécules d'eau, moins sensible, a été déterminée en ajustant les distances interatomiques K⁺-H₂O et Cs⁺-H₂O, et les longueurs des liaisons hydrogène H₂O-O_{feuille}, à des valeurs cohérentes d'un point de vue cristallographique (Table 7.5 et Table 7.6)

	site	KBi				CsBi			
		x	y	z(Å)	Occ.	x	y	z(Å)	Occ.
Mn _{feuille}	2a	0	0	0	0.925	0	0	0	0.88
O _{feuille}	4i	0.333	0	1.000	2	0.333	0	1.000	2
K ou Cs		-0.220	0	3.324	0.05	-0.220	0	3.725	0.05
K ou Cs		0.110	±0.330	3.324	0.10	0.110	±0.330	3.725	0.10
K ou Cs		-0.130	0	3.324	0.05	-0.130	0	3.725	0.05
K ou Cs		0.057	±0.170	3.324	0.10	0.057	±0.170	3.725	0.10
H ₂ O		0.600	0	3.324	0.07	0.600	0	±4.725	0.06
H ₂ O		-0.300	±0.900	3.324	0.14	-0.300	±0.900	±4.725	0.12
H ₂ O		0.267	0	3.324	0.07	0.267	0	±4.725	0.06
H ₂ O		-0.083	±0.400	3.324	0.14	-0.083	±0.400	±4.725	0.12
W _R et CSD		0.10 et 200 Å				0.16 et 300 Å			
N _{moy/max}		6 / 30				6 / 30			

Note : Les positions atomiques, correspondant au groupe d'espace R-3m, ont été données dans des axes orthogonaux.. Les facteurs de températures ont été fixés à 0.5, 1.0, pour Mn, O respectivement, et à 2.0 pour les cations Cs⁺, K⁺ et H₂O

Table 7.5 : Paramètres structuraux optimum du modèle pour les échantillons CsBi, KBi-25. Les paramètres de mailles correspondants sont donnés dans la Table 7.3

7.3.2.3. Modèle structural final

Les distances K-O, égales à 2.835 Å sont similaires à celles trouvées dans les micas dioctaédriques (2.85-2.97 Å) pour lesquels les groupement OH⁻ des couches tétraédriques offrent une coordination 6 pour les cations K⁺ interfoliaires (Brindley et Brown, 1980). La teneur en molécules d'eau est compatible avec la formule structurale.

Les paramètres structuraux optimaux, ainsi qu'une sélection de distances interatomiques, sont donnés dans les Table 7.5 et Table 7.6. Les cations K⁺ ou Cs⁺ occupent les sites 4 et 5.

Le même modèle structural a permis de reproduire avec succès les diffractogrammes de KBi (Figure 7.15a) et de CsBi (Figure 7.15b).

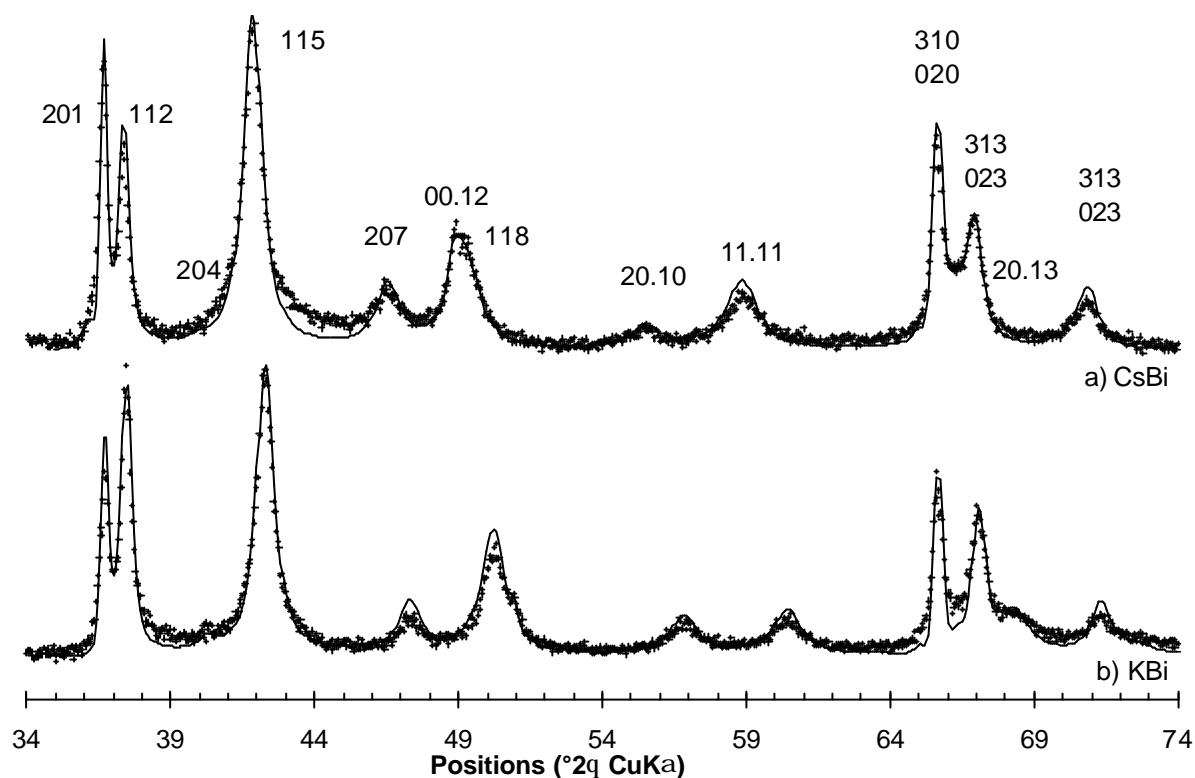


Figure 7.15 : Simulation des diffractogrammes X de (a) CsBi et (b) KBi enregistré à 25°C

Cation A :	Cs ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺
Hauteur du feuillet Mn	1.0	1.0	1.0	1.0
Mn ⁴⁺ -Mn ⁴⁺	2.845	2.842	2.835	2.836
Mn ⁴⁺ -O _{feuillet}				
Hauteur de l'interfeuillet				
A-O _{feuillet} : sites 1 et 2	3.011	2.835		
A-O _{feuillet} : sites 3				
A-O _{feuillet} : sites 4 et 5				
courte				
longue				
moyenne				
A-H ₂ O _{interfeuillet} : sites 4 et 5				
O _{feuillet} -H ₂ O _{interfeuillet}				

Notes: Toutes les distances sont données en Å.

Table 7.6 : Sélection de distances inter-atomiques pour l'échantillon de birnessite KBi-1000, à température ambiante (RT) et à 350°C

7.3.2.4. Simulation des diffractogrammes X de KBi enregistrés entre 100°C et 350°C

Les simulations des diffractogrammes X de KBi chauffés *in situ* à 100°C, 150°C et 250°C ont permis de valider le modèle structural déterminé à 25°C. A partir de 150°C, l'eau structurale a été évaporée, et l'espace interfoliaire n'est plus occupé que par les cations K⁺,

toujours localisés dans les mêmes sites 4 et 5. Les distances K-O, de plus en plus courtes, deviennent proches de celles déduites à partir des rayons ioniques donnés par Shannon (1976).

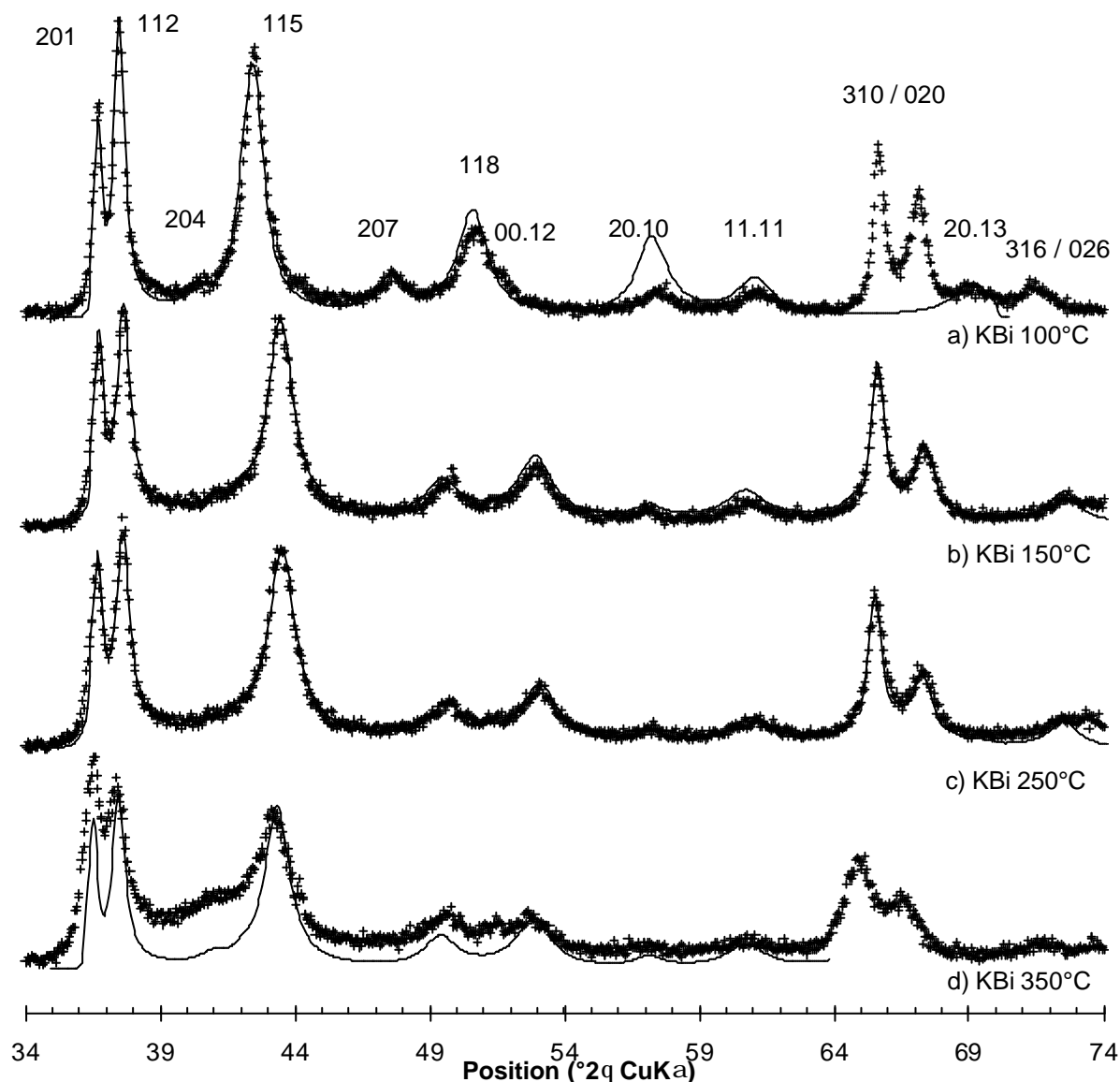


Figure 7.16 : Simulation des diffractogrammes X de la birnessite potassique enregistrés *in situ* à 100°C, 150°C, 250°C et 350°C, à l'aide du même modèle structural

A 350°C, la simulation du diffractogramme X est rendue plus délicate du fait d'une légère dégradation du matériau. Tout d'abord, le désordre aléatoire a nettement augmenté, les réflexions hkl étant bien plus larges. La taille du domaine de diffusion cohérente a également diminué. Le modèle structural utilisé pour simuler les autres diffractogrammes obtenus à plus

basse température, ne permet pas de reproduire l'ensemble des caractéristiques (Figure 7.16c). La réflexion diffuse d'indices 204, jusque là de très faible intensité, semble indiquer la présence de feuillets qui s'empilent selon le mode $3R$ mais avec un décalage de $+1/3 a$ selon l'axe a .

7.3.3. Cations divalents moyennement hydratés : Ba^{2+} et Sr^{2+}

Pour les cations divalents, nous pourrions penser que la localisation des charges interfoliaires au-dessus et en dessous des sites foliaires vacants (sites 1 et 2) apporte une meilleure compensation locale des déficits de charges. Cependant, la simulation des diffractogrammes montrent que pour les cations divalents le modèle structural est similaire à celui déterminé précédemment. En effet, les intensités relatives des deux réflexions 310/020 et 313/023 montrent très clairement que les cations n'occupent pas les sites 1 et 2, comme l'on pourrait s'y attendre, mais sont à nouveau décalés dans les sites 4 et 5 localisés entre le centre et les faces des cavités prismatiques. Les paramètres structuraux optimaux sont donnés en annexe. Cette configuration *a priori* un peu surprenante n'a pas été expliquée.

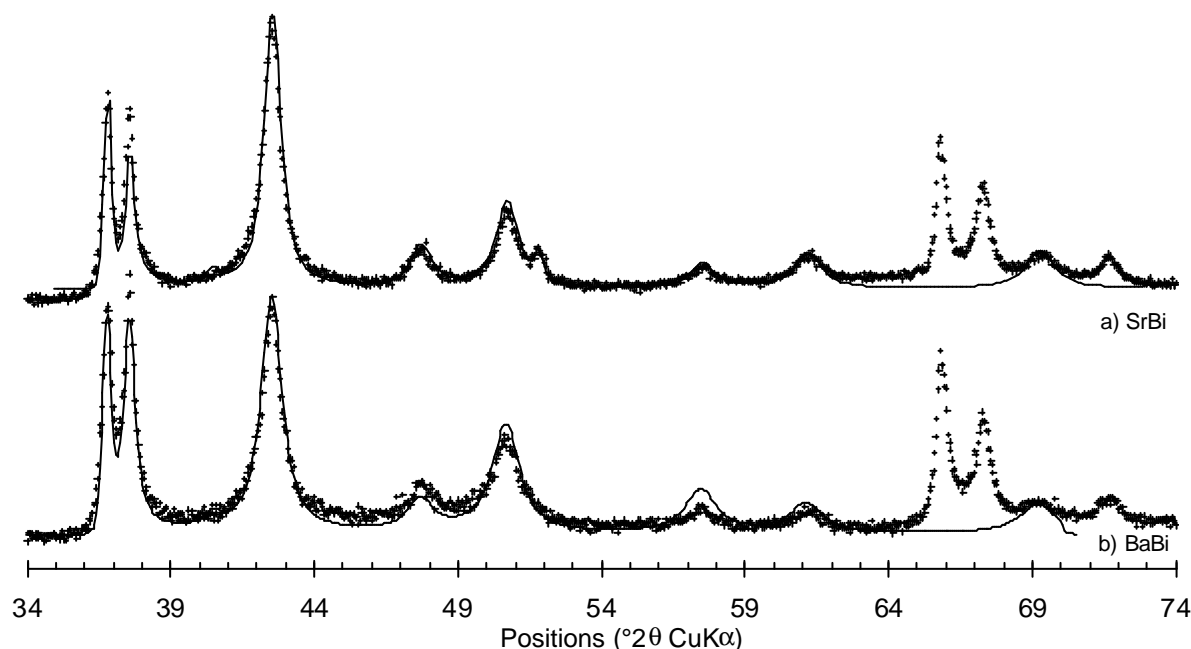


Figure 7.17 : Simulation diffractogrammes X des birnessites BaBi et SrBi

Les diffractogrammes calculés pour BaBi et SrBi offrant le meilleur accord avec les données expérimentales sont tracés sur la Figure 7.17 et une sélection des distances

interatomiques est proposée dans la Table 7.6. Notons que même si la distance $d(001)$ est un peu plus courte que celle de KBi, la cavité prismatique est un peu trop large pour les cations Ba^{2+} et Sr^{2+} (plus petits), les distances $\text{A-O}_{\text{feuille}}t$ étant *a priori* un peu longues par rapport aux données de la littérature (Shannon, 1976). Il est fort probable que le cation, en particulier Sr^{2+} , soit légèrement décalé en direction du feuillet, ce est compatible avec le fait que la distance interfoliaire de la birnessite SrBi est légèrement supérieure à celle observée pour BaBi, alors que ce dernier possède un rayon ionique plus grand (Figure 7.4).

7.3.4. Petit cation monovalent, fortement hydraté : cas de la birnessite sodique

Deux échantillons de birnessite sodique ont été étudiés : NaBi-direct, et NaBi-éch. Leurs diffractogrammes X ne diffèrent *a priori* que par leur degré d'ordre-désordre (Figure 7.1). Les caractéristiques structurales étant donc assez similaires, seules celles de NaBi-éch ont été détaillées.

7.3.4.1. Modèle structural de la phase principale 3R

La structure de NaBi peut également être décrite par un polytype 3R. La définition d'un modèle structural cohérent requiert cependant une attention particulière pour ce cation. En effet, Na^+ ayant à peu près le même facteur de diffusion que les molécules d'eau, les effets de diffraction des deux espèces sont difficilement séparables. De plus la distance interfoliaire $c/3$ étant plus grande que celle observée pour KBi alors que ce dernier cation est bien plus gros, la cavité prismatique est surdimensionnée pour le cation Na^+ : les distances $\text{Na}^+ - \text{O}_{\text{feuille}}t$ sont trop longues, même pour le site 3 pour lequel la distance est la plus courte (2.7 Å). Il semble donc raisonnable de décaler ces cations en direction du feuillet (sites 1' et 2'), les molécules d'eau, également décalées en z mais en direction de l'autre feuillet, complètent alors la coordination octaédrique pour les cations Na^+ .

7.3.4.2. Simulation en terme d'un polytype 3R : les désaccords

La comparaison des diffractogrammes expérimentaux et calculés pour le modèle structural défini ci-dessus (Figure 7.18a) montre que la distribution d'intensité est correctement reproduite.

Cependant, le fond continu l'est assez mal par endroits : il manque notamment beaucoup d'intensité dans les régions angulaires 39° - 41° et 43° - 45° . De plus, la position de la réflexion 201 calculée est décalée par rapport au maximum expérimental, laissant un déficit d'intensité entre les réflexions 201 et 112. Ces désaccords suggèrent que la birnessite sodique contienne une phase additionnelle, probablement de structure $1H$ principalement.

7.3.4.3. Simulation en termes d'une somme de deux phases $3R$ et $1H$ défectueuse

L'analyse des réflexions basales 001 et 002 apporte des indications supplémentaires. Tout d'abord, la distance interfoliaire $c/3$ déterminée par indexation de NaBi-éch (7.200 \AA – Table 7.3) est nettement inférieure à la valeur $d(001)$ (7.256 \AA : $\Delta d = 0.056 \text{ \AA}$). Cet effet, moins marqué, est également observé pour NaBi-direct (7.150 \AA vs. 7.226 \AA : $\Delta d = 0.076 \text{ \AA}$). La rationalité ou l'irrationalité des positions de la série de réflexions 00ℓ , peut-être à l'origine de ce décalage, n'a pas pu être vérifiée en raison de la morphologie très particulière des cristaux de birnessite (Figure 7.2) qui annihila toute tentative de préparation de lames orientées. L'irrationalité de cette série de raies basales aurait pu indiquer la présence d'une éventuelle interstratification de plusieurs types de feuillets ayant des distances basales différentes.

Deuxièmement, nous avons remarqué au § 7.1.1.1 que la réflexion 002 de NaBi-éch était constituée en réalité de deux maxima partiellement superposés (Figure 7.1a), l'un à 7.24 \AA correspondant à la phase principale (polytype $3R$ – Figure 7.1a) et l'autre plus faible à 7.35 \AA , correspondant vraisemblablement à la phase additionnelle (polytype $1H$). L'augmentation de la distance interfoliaire pour la phase $1H$ par rapport à celle de la phase $3R$ peut s'expliquer par une probable teneur en eau supplémentaire (cf étude structurale de CaBi § 7.4.1). Les maxima de diffraction de cette phase $1H$ (Figure 7.18b) moins bien cristallisée ($W_R = 0.35$, $CSD = 300 \text{ \AA}$, et $N = 1$ et 4) correspondent aux positions angulaires pour lesquelles un déficit d'intensité avait été constaté pour le modèle basé sur un polytype $3R$ pur (Figure 7.18a). Les paramètres structuraux de cette phase sont fournis en annexe.

La Figure 7.18c montre le meilleur accord entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés pour un mélange physique de phases $3R$ et $1H$ désordonnée, en proportion 9:1. Les paramètres structuraux optimaux ainsi qu'une sélection des distances interatomiques peuvent être consultés en annexe.

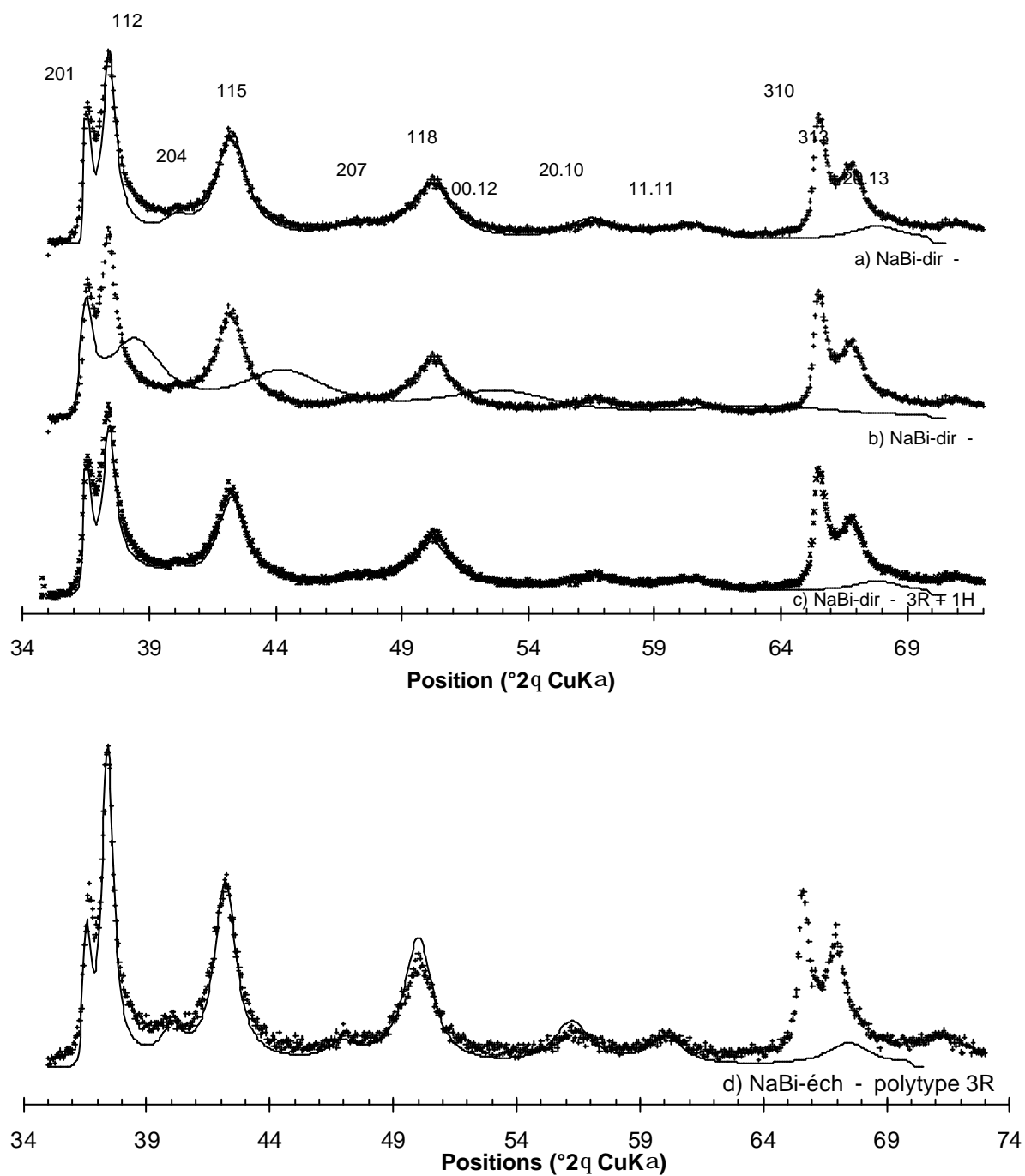


Figure 7.18 : Simulation des diffractogrammes X (a,b,c) de NaBi-direct obtenu par synthèse direct à partir du permanganate de sodium et (d) de NaBi-éch obtenu après échange cationique à partir de KBi

7.4. Simulation des diffractogrammes X des birnessites 1H

7.4.1. *La birnessite calcique hydrothermale : cas particulier*

7.4.1.1. *Modèle structural 1H : définition des sites interfoliaires*

Nous avons vu lors de l'indexation du diffractogramme de CaBi (§ 7.2.2.2) que, si la symétrie hexagonale du feuillet est similaire à celle des autres variétés hydrothermales, le mode d'empilement est en revanche radicalement différent. Les feuillets sont empilés sans translation (Figure 7.19a), et la distance interfoliaire est fortement augmentée pour permettre au cation Ca^{2+} , certes petit mais très hydraté, de se loger entre les feuillets.

Comme dans les cas précédents, il semble logique que l'ion calcium soit localisé en-dessus/dessous d'un site foliaire vacant (site 1), au-dessus/dessous de la cavité tridentate (site 2), ou sur les faces de la cavité prismatique (site 3), soit dans l'une des positions intermédiaires (sites 4 et 5 – Figure 7.19b). La position peut être ajustée comme précédemment en considérant le rapport d'intensité des réflexions 310/020 et 313/023 et cet ajustement est d'autant plus fin que la densité électronique de ce cation est élevée.

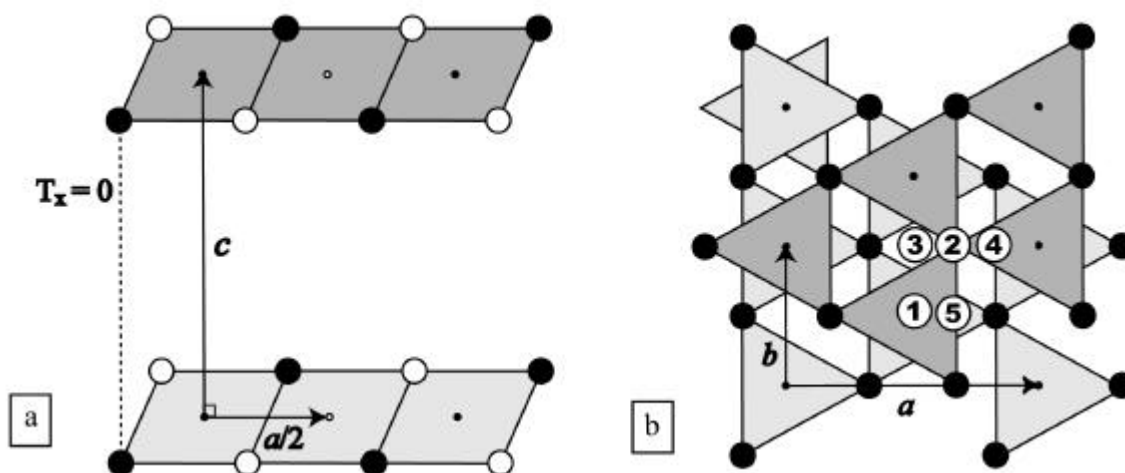


Figure 7.19 : Projection 2D de la structure de type 1H illustrant (a) l'empilement des feuillets (projection selon l'axe *b*) et (b) l'interfeuillet (projection selon l'axe *c*)

La cote en *z* de ce cation localisé dans le site 1 peut également être affinée, l'ion calcium pouvant éventuellement être déplacé vers la lacune foliaire. Dans ce cas, les distances

Ca-O seront plus courtes en raison d'une probable distorsion du réseau au voisinage de la lacune (la lacune de charge négative créant une répulsion avec les ions O^{2-} du feuillet).

La forte quantité d'eau au milieu de l'espace interfoliaire minimise l'interaction entre les cations interfoliaires et ceux du feuillet adjacent rendant ainsi l'alignement des charges positives selon l'axe z énergétiquement moins défavorable que dans les cas précédents. L'empilement orthogonal devient alors possible d'un point de vue énergétique, avec la formation de liaisons hydrogène H_2O -Ofeuillet (Figure 7.20).

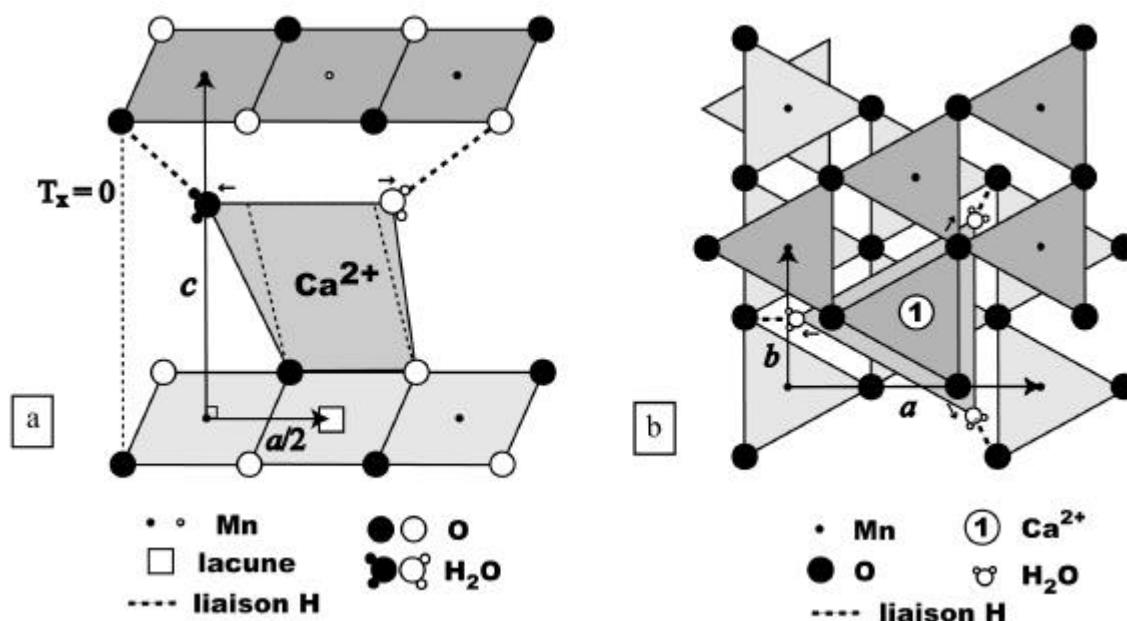


Figure 7.20 : Projection 2D de la structure de type 1H illustrant la coordination du calcium localisé dans le site 1. (a) empilement des feuillets en projection selon c et (b) interfeuillet en projection selon a

7.4.1.2. Simulation du diffractogramme X de CaBi : modèle structural optimal

La simulation des intensités des réflexions de l'ensemble du diffractogramme X a montré que le calcium Ca^{2+} occupe le site 1 situé au-dessus/dessous des sites lacunaires du feuillet. Le cation Ca^{2+} , décalé selon l'axe z vers la cavité tridentate du feuillet adjacent ($z = 2.6 \text{ \AA}$ – Table 7.7), est en coordination octaédrique avec trois atomes O_{feuillet} et trois molécules d'eau localisées en $z = 4.4 \text{ \AA}$. Ces molécules d'eau sont décalées dans le plan ab (Figure 7.20) et forment des liaisons hydrogènes fortes avec les atomes O_{feuillet} du feuillet adjacent (H_2O - $O_{\text{feuillet}} = .. \text{ \AA}$ – Table 7.8).

CaBi					CaBi				
	x	y	z(Å)	Occ.		x	y	z(Å)	Occ.
Mn _{feuille}	0	0	0	0.925	O _{feuille}	0.333	0	1.000	2
Ca	0	0	2.6	0.08	H ₂ O	-0.45	0	4.4	0.24
Ca	0	0	-2.6	0.08	H ₂ O	0.45	0	-4.4	0.24
CSD			150 Å		N _{moyen}			4	
W _R			0.25		N _{maxi}			25	

Note : Les positions atomiques, correspondant au groupe d'espace R-3m, ont été données dans des axes orthogonaux.. Les facteurs de températures ont été fixés à 0.5, 1.0, pour Mn, O respectivement, et à 2.0 pour les cations Ca²⁺ et H₂O

Table 7.7 : Paramètres structuraux optimum pour les échantillons de birnessite sodique

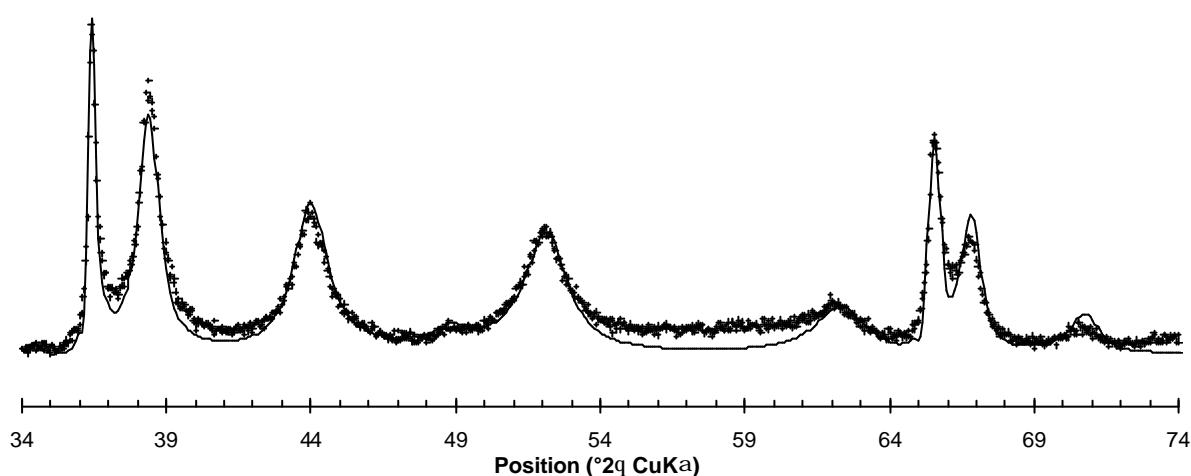


Figure 7.21 : Simulation du diffractogramme X de la birnessite calcique CaBi

CaBi		CaBi	
Hauteur du feuillet Mn	1.0 Å	Hauteur de l'interfeuillet	5.466 Å
Mn ⁴⁺ -Mn ⁴⁺	2.848 Å	Ca-O _{feuille}	2.294 Å
Mn ⁴⁺ -O _{feuille}	1.924 Å	Ca-H ₂ O _{interfeuillet}	
		O _{feuille} -H ₂ O _{interfeuillet}	

Table 7.8 : Table 7.9 : Sélection des distances interatomiques dans la phase 1H de CaBi

Après l'optimisation des positions, des problèmes d'intensités subsistent encore, notamment pour la réflexion 201/111, montrant que le modèle structural doit encore être amélioré.

7.4.2. Birnessite magnésienne : transition 3R ® 1H

L'analyse des diffractogrammes X des échantillons MgBi-1 et MgBi-2 obtenus après les premiers et seconds cycles d'échange cationique $K^+ \rightarrow Mg^{2+}$, montre de manière claire que cet échange s'accompagne d'un changement du mode d'empilement des feuillets que nous allons nous attacher à caractériser.

7.4.2.1. Définition de la composition chimique des feuillets 3R et 1H

La structure initiale de KBi avant échange est de type structure 3R (cf. § 7.3.2), et la proportion de feuillets 1H augmente avec la concentration en Mg^{2+} au détriment des feuillets empilés selon le mode 3R. Nous avons donc considéré que nous avons une ségrégation chimique des cations K^+ non échangés dans les interfeuillets des séquences 3R, et des cations Mg^{2+} dans les interfeuillets 1H. Dans une optique simplificatrice, nous n'avons cherché qu'à déterminer la proportion de chaque type d'empilements (3R et 1H), éventuellement les séquences d'empilements. Nous n'avons donc pas affiné les positions atomiques (considérées identiques à celles déterminées pour KBi et CaBi, respectivement) ni les taux d'occupation supposés égaux à la teneur total en K^+ et Mg^{2+} respectivement dans l'échantillon. Remarquons que ces deux types de feuillets n'ont pas les mêmes paramètres de maille (Table 7.3) et que, en particulier, la distance interfoliaire est différente.

7.4.2.2. Modèle structural après le 1^{er} cycle d'échange (MgBi-1)

Après le premier cycle d'échange cationique, l'échantillon MgBi-1 contient encore principalement du potassium ($K:Mg = 0.190:0.05$ – Table 7.1), et l'analyse de la distribution d'intensité du diffractogramme montre que les feuillets sont majoritairement empilés selon le mode 3R (Figure 7.22a). Nous avons donc considéré une phase 3R, dont les paramètres de maille, la structure et la composition chimique correspondaient à ceux déterminés pour KBi (§ 7.3.2). Les déficits d'intensité importants dans les régions angulaires 38° - 42° , 43° - 46° et 52° - 55° sont comblés par les maxima diffus de la phase 1H magnésienne naissante. Cette phase assez désordonnée ($W_R = 0.40$, $CSD = 60 \text{ \AA}$) est en réalité composée d'une interstratification aléatoire de feuillets magnésiens 1H avec des feuillets potassiques 3R, dans les proportions 80:20. Les effets de diffraction associés à une telle interstratification,

détaillés pour d'autres variétés de birnessite dans le chapitre 9, se résume par un petit décalage des réflexions $20\ell/11\ell$ de la phase $1H$ majoritaire en direction des réflexions 20ℓ et 11ℓ de la phase $3R$ (flèches sur la Figure 7.22b).

Le modèle structural basé sur un mélange physique de ces deux phases dans les proportions 4 : 1 permet de reproduire l'ensemble des caractéristiques du diffractogramme expérimental de MgBi-1 (Figure 7.22c).

Etant donné que nous avons considéré que les cations K^+ et Mg^{2+} étaient ségrégués dans les séquences $3R$ et $1H$, respectivement, il est possible de recalculer la composition chimique de notre modèle structural. Le rapport $K^+ : Mg^{2+}$ évalué à partir de la diffraction X, égal à 86 : 14 est compatible avec le rapport 79 : 21 déterminé lors des analyses chimiques par ICP.

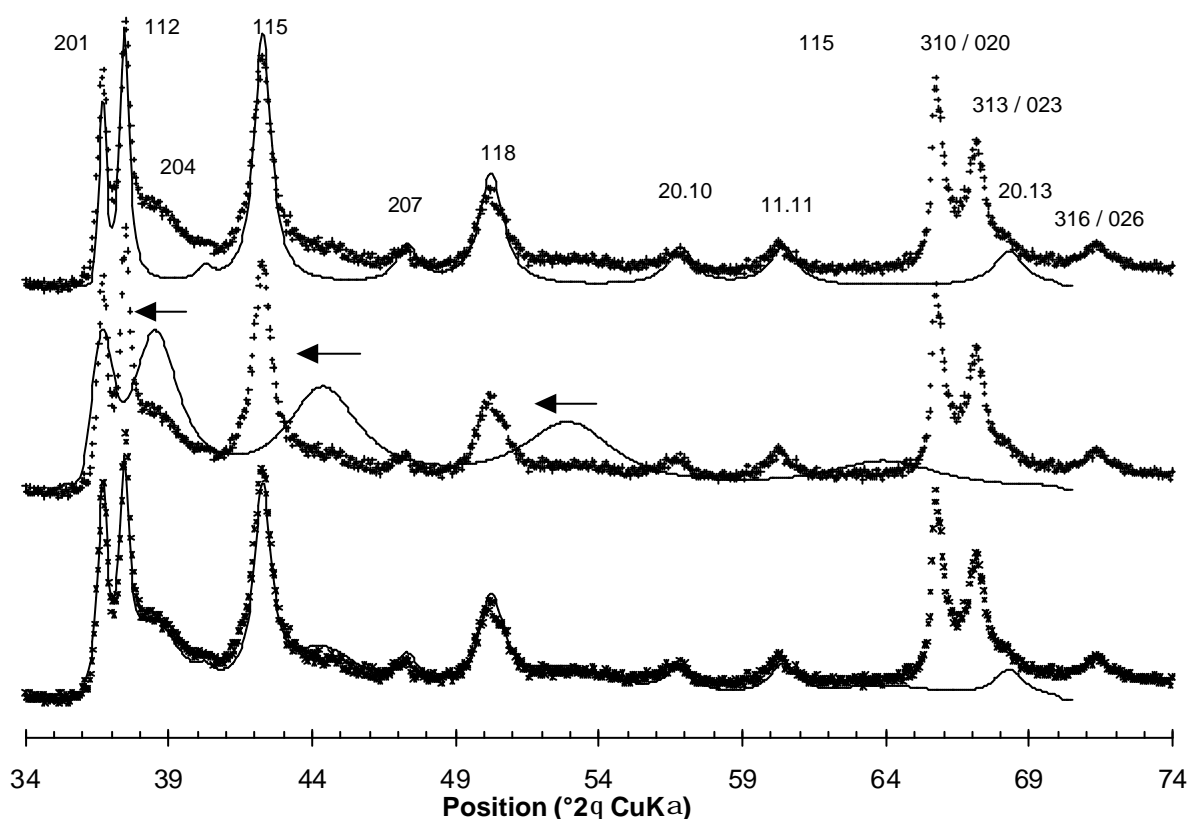


Figure 7.22 : Simulation des diffractogrammes des échantillons de birnessite magnésienne obtenus (a) après un cycle d'échange de 3*24h (MgBi-1) et (b) après deux cycles de 3*24h (MgBi-2)

7.4.2.3. Modèle structural après le 2nd cycle d'échange (MgBi-2)

Après le second cycle d'échange, les feuillets $1H$ apparaissent désormais majoritaires (Figure 7.23a), mais la phase $3R$ est toujours présente (Figure 7.23b). La Figure 7.23c montre le diffractogramme X calculé à partir d'un mélange physique de ces deux phases régulières $2H$ et $3R$, dans les proportions 80 : 20. S'il subsiste encore certains déficits d'intensité, montrant que le modèle structural doit encore être amélioré, celui-ci confirme que l'on a bien une transition de phase $3R \rightarrow 1H$ au cours de l'échange cationique, tendant très probablement vers une phase purement $1H$ lorsque l'échange cationique sera total.

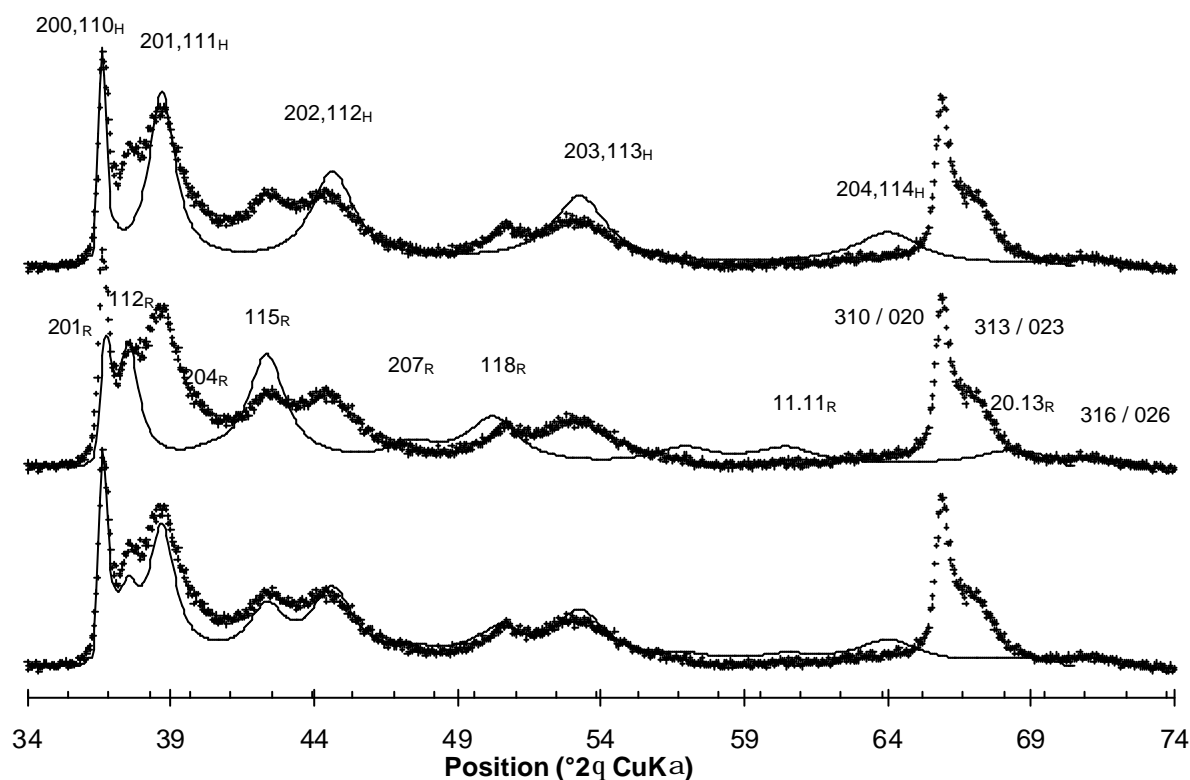


Figure 7.23 : Simulation des diffractogrammes des échantillons de birnessite magnésienne obtenus (a) après un cycle d'échange de 3*24h (MgBi-1) et (b) après deux cycles de 3*24h (MgBi-2)

7.5. Ce qu'il faut retenir : influence majeure de l'énergie d'hydratation du cation interfoliaire

L'étude de la famille des birnessites hydrothermales, pour les cations alcalins et alcalino-terreux, a permis de mettre en évidence un lien très fort entre l'état d'hydratation du cation compensateur et la nature de l'empilement des feuillets. En revanche la symétrie hexagonale des feuillets ($a = b\sqrt{3}$) est indépendante de la nature du cation interfoliaire.

Le comportement de la birnessite hydrothermale est similaire à celui observé pour les smectites (Sato et al., 1992), et dans une certaine mesure de la busérite (§ 5.1). La distance interfoliaire varie légèrement en fonction de la nature chimique du cation compensateur en raison du rayon ionique de ce dernier associé à un état d'hydratation différent. Les feuillets, lacunaires, ne contiennent que du Mn^{4+} et s'empilent en général selon un polytype 3R, à l'exception de deux échantillons. L'ensemble des échantillons se répartit en 3 groupes, selon la taille du cation compensateur, sa valence et son état d'hydratation, l'énergie d'hydratation étant très certainement le facteur essentiel responsable des variations observées.

Le 1^{er} ensemble regroupe les cations monovalent très gros, de type K^+ et Cs^+ , et les divalents Ba^{2+} , Sr^{2+} plus petits. Leur hydratation est faible; et l'empilement est de type 3R. Les cations compensateurs sont localisés au centre de l'espace interfoliaire, en coordination prismatique avec six atomes d'oxygènes des feuillets, au-dessous ou en-dessous des cavités tridentates. Ils occupent en fait six sites équiprobables, situés dans le plan ab entre le centre des cavités prismatiques et l'une de leurs faces.

Le 2^{ème} groupe concerne le sodium Na^+ , cation monovalent de taille moyenne, mais relativement hydraté. L'empilement est encore principalement de type 3R. La distance interfoliaire, encore assez élevée, montre que le cation Na^+ n'est plus localisé au centre de l'espace interfoliaire, mais est déplacé en z en direction des cavités tridentates du feuillet. Sa coordination octaédrique est assurée par trois atomes O_{feuillet} et trois molécules d'eau.

Enfin, le troisième groupe est formé par les cations divalents, de faible rayon ionique, mais fortement hydratés : Mg^{2+} et Ca^{2+} . L'empilement a changé, passant d'une structure rhomboédrique 3R à une structure hexagonale 1H. L'échange cationique $K^+ \rightarrow Mg^{2+}$ partiel a permis de mettre en évidence la cinétique de cette transformation $3R \rightarrow 1H$, passant par une interstratification de feuillets empilés selon les modes 3R et 1H. L'empilement orthogonal 1H devient possible en raison probablement l'interaction entre les feuillets (en particulier entre

les cations manganèse) fortement écrantée par les molécules d'eau, et diminuée du fait du plus fort éloignement des feuillets (la distance interfoliaire ayant nettement augmenté) dû à l'établissement de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau associées au cation et les atomes d'oxygène du feuillet adjacent. Cette configuration est la même que celle des birnessites HBi (Lanson et al., 2000; Lanson et al., 2002b) pour lesquels la distance interfoliaire est également élevée ($d(001) = 7.224 \text{ \AA}$). Cette forte expansion peut être rapprochée d'une certaine mesure du comportement des smectites calciques extrêmement gonflantes (jusqu'à trois couches d'eau – Ben Brahim et al., 1986). Le cation compensateur est situé, comme le sodium, proche du feuillet, en coordination octaédrique avec trois atomes O_{feuillet} et trois molécules d'eau.

CHAPITRE 8. La birnessite potassique haute-température

Parmi les nouveaux protocoles de synthèse publiés récemment, la birnessite « haute-température » occupe une place intéressante de deux points de vue : d'une part du fait de la très haute température de synthèse utilisée alors que les structures lamellaires des phyllomanganates sont connues pour leur faible stabilité thermique, et d'autre part, en raison du mode d'empilement original décrit par (Kim et al., 1999) caractérisé par une orientation des octaèdres de manganèse différente d'un feuillet à l'autre. Dans ce chapitre, ainsi que le suivant, nous nous proposons de décrire en détail la structure cristallographique des échantillons de birnessite potassique KBi synthétisés selon le protocole de Kim et al. (1999) décrit au chapitre 2 (§ 2.1.2.4).

Dans cette première partie, nous nous intéresserons aux caractéristiques cristallographiques de deux échantillons « homogènes », synthétisés à 800°C et 1000°C, démontrant l'influence fondamentale de la température de synthèse sur la structure de KBi. Nous verrons en particulier que ces échantillons formés à différentes températures ont des mailles de structure, et de surstructure, différentes. Nous déterminerons l'origine de la charge foliaire de chacun ainsi que les distributions spatiales spécifiques des cations de manganèse dans le feuillet et l'espace interfoliaire, et des cations K interfoliaires.

8.1. Etudes structurales de Kim et al.

Des travaux récents proposent une étude structurale de plusieurs birnessites synthétisées à haute-température (800°C et 1000°C – Kim et al., 1999; Kim et al., 2000). Le modèle structural élaboré est simple, la description détaillée de ces structures n'étant pas le but de ces auteurs.

8.1.1. Etude structurale proposée par Kim (1999)

La première étude (Kim et al., 1999) est consacrée à la birnessite synthétisée à différentes températures entre 200 et 1000°C à partir du permanganate de potassium. Le diffractogramme de rayons X sur poudre de la birnessite synthétisée à 800°C, appelée KBi-800, est étudié selon la technique classique d'affinement Rietveld. La structure proposée a une symétrie hexagonale, avec $a_{\text{hex}} = 2.842 \text{ \AA}$, $c = 14.16 \text{ \AA}$, dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$. La périodicité à deux feuillets selon l'axe c vient de l'alternance régulière des couches d'octaèdres MnO_6 , tournées les unes par rapports aux autres de 180° autour de l'axe c : l'orientation des octaèdres MnO_6 , constituants élémentaires des feuillets, est différente d'un feuillet à l'autre.

Si l'on utilise le symbolisme d'empilement compact (cf. § 3.1.2.3), le mode d'empilement des feuillets peut être décrit selon la séquence AbC a' CbA c' AbC . C'est une structure de type $P2$ correspondant à un empilement à deux feuillets dans lequel le cation interfoliaire K^+ est en coordination prismatique.

Dans le modèle structural proposé, le feuillet de manganèse contient 5% de lacunes, et 0.30 K^+ par maille élémentaire occupent le centre des prismes à base trigonale formés par les atomes d'oxygène du feuillet. La formule chimique proposée $\text{K}_{0.30}\text{MnO}_{2.11} \cdot 0.60\text{H}_2\text{O}$, soit un degré d'oxydation moyen du manganèse $2x = 3.92$ (donc $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn} = 0.08$), correspond à la formule structurale $\text{K}_{0.284}^+(\text{Mn}_{0.076}^{3+}\text{Mn}_{0.872}^{4+} 0.052)\text{O}_2 \cdot 0.57\text{H}_2\text{O}$ (Kim et al. donnent une teneur en $\text{Mn}^{4+} = 85.3 \%$). Notons que le modèle structural obtenu par l'affinement Rietveld ($R_{\text{bragg}} = 13.2\%$, valeur élevée) ignore la présence d'une quantité non négligeable d'eau interfoliaire dans la structure de KBi-800 ($0.60 \text{ H}_2\text{O}$ par maille élémentaire d'après la formule chimique proposée – table 3).

8.1.2. Etude structurale proposée par Kim (2000)

Lors d'une deuxième étude (Kim et al., 2000), ces mêmes auteurs décrivent la structure de deux échantillons de birnessite-Li-K synthétiques (LiKBi) obtenus par décomposition thermique d'un mélange $\text{MnO-KNO}_3\text{-LiOH}$ à 800°C et 1000°C (échantillons notés LiKBi-800 et LiKBi-1000). Tout d'abord il est important de souligner que, en plus des incohérences cristallographiques (comme l'incompatibilité entre groupes d'espace /

paramètres de maille / positions xy / direction de déplacement des feuillets et donc symétrie des sites interfoliaires) sur lesquelles nous ne nous attarderons pas, les distances interatomiques trouvées par ces auteurs pour les deux échantillons décrits sont incorrectes d'un point de vue cristallographique, illustrant une fois encore les dangers d'une procédure d'affinement de structure semi-automatique.

Ces auteurs ont néanmoins montré que l'échantillon LiKBi-800 cristallise dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$. La symétrie du feuillet hexagonale avec une périodicité à trois feuillets le long de l'axe c^* . Les paramètres de maille sont $a_{\text{hex}} = b_{\text{hex}} = 2.875 \text{ \AA}$, $c = 21.16 \text{ \AA}$, pour une composition chimique $\text{Li}_{0.13}\text{K}_{0.34}\text{MnO}_{2.19} \cdot 0.27\text{H}_2\text{O}$. Les feuillets ont la même orientation, et sont déplacés les uns par rapport aux autres de $-1/3$ selon la grande diagonale $[110]$ de la maille élémentaire hexagonale. La structure de l'échantillon LiKBi-1000 est différente. Le feuillet présente une symétrie orthogonale et une périodicité à deux feuillets selon l'axe c , en raison de l'alternance de l'orientation des couches de d'octaèdres de manganèse MnO_6 tournées de 180° . Sa structure, de composition chimique $\text{Li}_{0.12}\text{K}_{0.35}\text{MnO}_{2.14} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$, a pour paramètres de maille $a = 4.953 \text{ \AA}$, $b = 2.979 \text{ \AA}$, $c = 14.34 \text{ \AA}$, dans le groupe d'espace $Ccmm$.

Notons que la valeur du paramètre de maille b ($2.875\text{-}2.979 \text{ \AA}$), bien supérieure à celle habituellement observée pour la birnessite ($2.845\text{-}2.850 \text{ \AA}$), est probablement due à un désordre orientationnel des cations Mn^{3+} présents dans le feuillet (8 % à 800°C et 24 % à 1000°C)

8.2. Présentation des échantillons de birnessite KBi

8.2.1. Synthèse des échantillons KBi-800 et KBi-1000

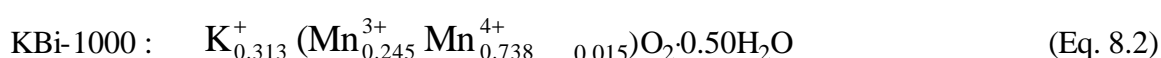
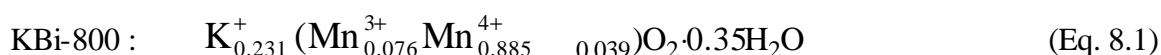
Des échantillons de birnessite potassique (KBi) ont été synthétisés selon le protocole de Kim et al (1999) décrit §2.1.2.4, par pyrolyse du permanganate de potassium à 800°C et 1000°C (échantillons KBi-800 et KBi-1000). L'utilisation d'une fine couche de particules de KMnO_4 ($< 50 \mu\text{m}$), dans un creuset en porcelaine plat a permis d'obtenir des échantillons très homogènes, d'excellente qualité cristalline.

Des études de stabilité thermique ont été réalisées en enregistrant le diffractogramme de rayons X de KBi-1000 à différentes températures. L'échantillon chauffé à 350°C sera noté

KBi-1000-350. Le diffractogramme a également été enregistré sous vide (10^{-5} Torr – KBi-1000-vide).

8.2.2. Caractérisation chimique et formule structurale préliminaire

Les analyses chimiques par ICP et titration potentiométrique, et thermiques par ATD-TG (Table 8.1 – annexe B), nous ont permis de déterminer les formules structurales préliminaires (Eq 8.1) et (Eq 8.2) des échantillons KBi-800 et KBi-1000.



Ces analyses montrent que l'augmentation de la température de la pyrolyse lors de la synthèse des échantillons s'accompagne d'une modification importante de la composition chimique du feuillet et de l'espace interfoliaire : l'augmentation significative de la quantité de cations Mn^{3+} est accompagnée par une diminution de la quantité de Mn^{4+} et de sites octaédriques vacants dans les feuillets.

	KBi-800	KBi-1000
Perte de poids associée à l'eau structurale	6.59 %	6.83 %
Perte de poids associée aux hydroxyls OH^-	1.90 %	–
Rapport atomiques K/Mn	0.240	0.320
Degré d'oxydation moyen du manganèse	3.921	3.751
<i>Note:</i> Les rapports K/Mn ratio ont été déterminés par ICP, les pertes de poids correspondent au deux premiers pics endothermiques des courbes d'ATD (150°C et 370°C pour KBi-800, et 150°C pour KBi-1000).		

Table 8.1 : Paramètres chimiques des échantillons de birnessite KBi synthétisés à 800°C et 1000°C

8.2.3. Morphologie particulière

L'observation par microscopie électronique à balayage, en mode électrons secondaires, des échantillons KBi-1000 et KBi-800 a révélé de très gros cristaux de birnessite (Figure 8.1), en forme de briquettes hexagonales.

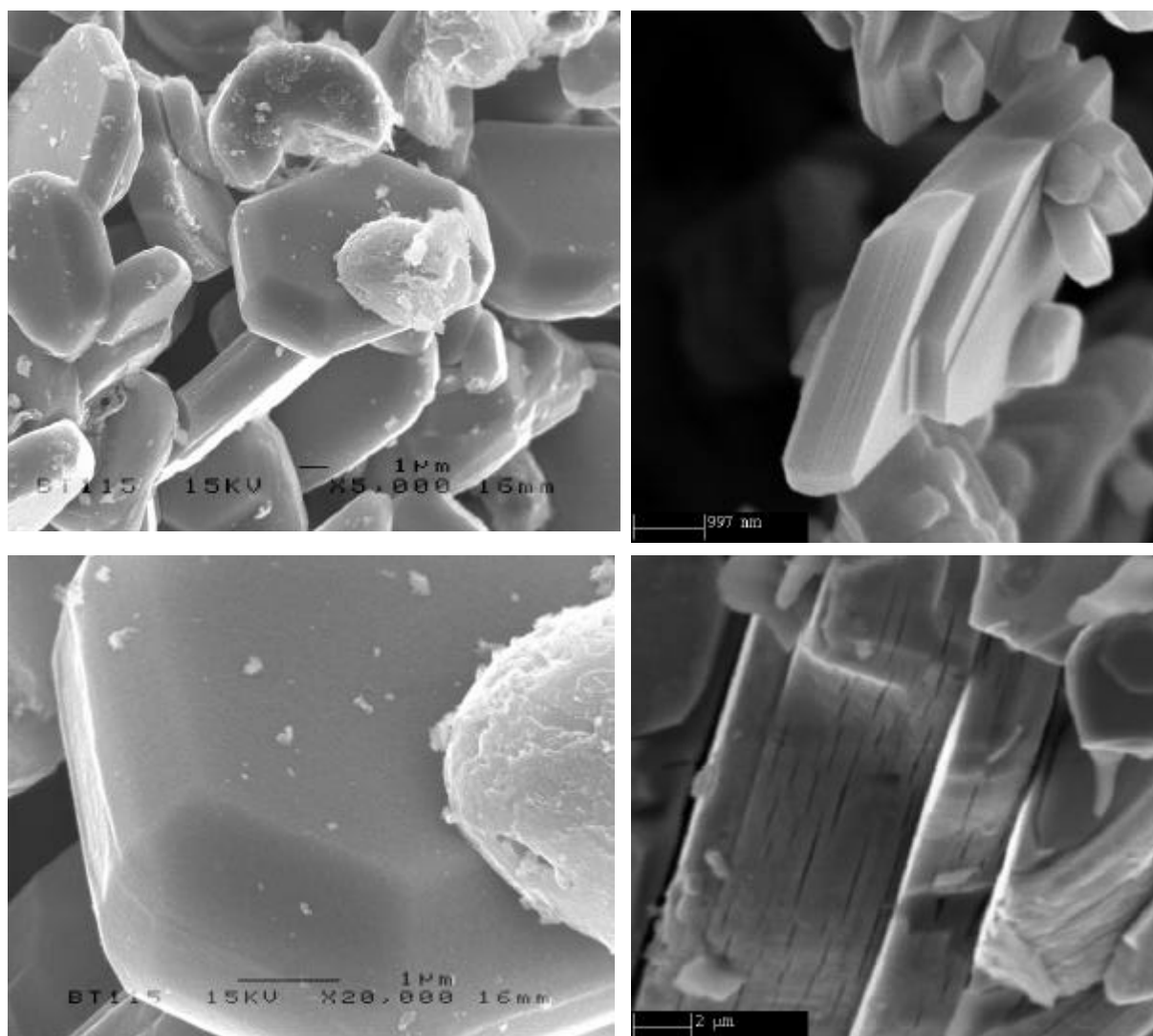


Figure 8.1 : Images MEB en électrons secondaires des cristaux de birnessite haute-température

Les dimensions moyennes des cristaux sont sensiblement les mêmes pour les deux échantillons, 5 à 10 μm de large et une épaisseur de 1-2 μm , tandis que les dimensions classiques des plaquettes de toutes les autres variétés de birnessite ne dépassent guère 1-2 μm de large et seulement 20-50 nm d'épaisseur.

Les dimensions importantes de ces cristaux vont être un obstacle pour l'étude par diffraction des électrons en microscopie en transmission. Les cristaux ont donc été broyés doucement dans un mortier en agate, en milieu humide (éthanol) afin de cliver les cristaux dans le plan des feuillettes. L'observation en transmission a pu être réalisée sur l'extrême bord des cristaux (Figure 8.2).

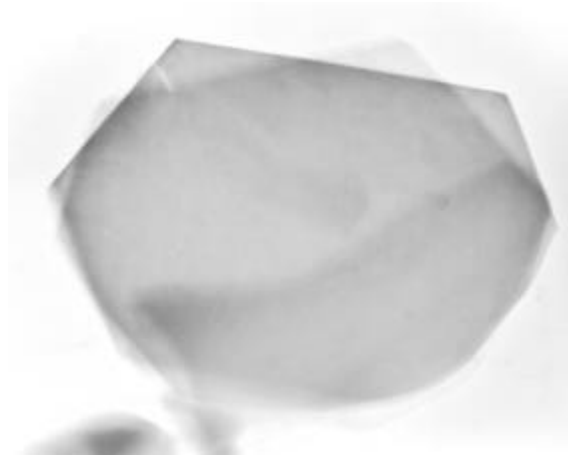


Figure 8.2 : Image en microscopie à transmission des cristaux de birnessite KBi synthétisée à 1000°C

8.3. Indexation des diffractogrammes X

Les diffractogrammes des rayons X de KBi-800 et KBi-1000 contiennent chacun une série quasi-rationnelle de réflexions basales 00ℓ , avec des distances $d(001)$ correspondant à la période minimale le long de l'axe c^* perpendiculaire aux feuillets, égales à 7.112 Å et 7.044 Å, respectivement. Les réflexions non-basales $hk\ell$ sont intenses et fines, et les contributions $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ étant assez bien résolues, témoignent de l'excellente qualité cristalline des échantillons. L'ensemble des tables d'indexation a été reporté dans l'annexe D. Comme pour les autres variétés de birnessite, l'indexation des diffractogrammes a été réalisée en utilisant des axes a et b orthogonaux dans le plan des feuillets, indépendamment de la symétrie de ceux-ci.

8.3.1. Indexation du diffractogramme X de KBi-800

Le diffractogramme de KBi-800 (Figure 8.3a), similaire à celui de l'échantillon étudié par Kim et al. (1999), a été indexé dans une maille hexagonale à deux feuillets (polytype $2H$), avec $a = a_{\text{hex}}\sqrt{3} = 4.928$ Å, $b = b_{\text{hex}} = 2.845$ Å, $c = 14.235$ Å, $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{g} = 90^\circ$ (Table 8.2, et annexe D).

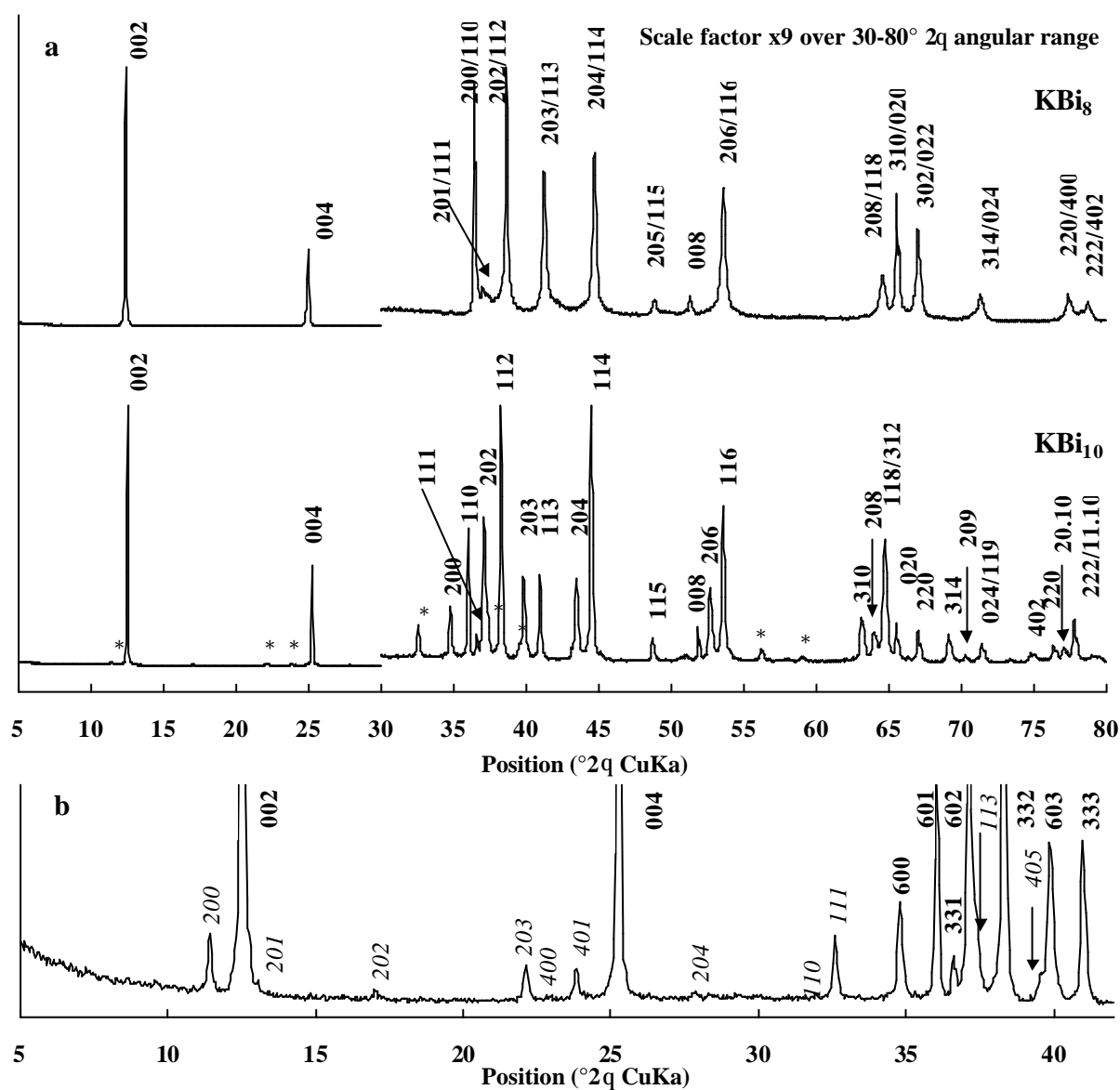


Figure 8.3 : Indexation des diffractogrammes de (a) KBi-800 et KBi-1000. En (b) zoom sur la surstructure de KBi-1000 entre 5° et 42°

	a_{ort}	b_{ort}	c	a/b
KBi-800	4.928 Å	2.845 Å	14.235 Å	$1.732 = \sqrt{3}$
KBi-1000	5.155 Å	2.846 Å	14.088 Å	$1.811 > \sqrt{3}$
KBi-1000-350	5.014 Å	2.895 Å	12.848 Å	$1.732 = \sqrt{3}$
KBi-1000-vide	5.108 Å	2.848 Å	12.772 Å	$1.794 > \sqrt{3}$

Table 8.2 : Paramètres de maille des différents échantillons de KBi-800, et KBi-1000 à 25°C, 350°C et sous vide. Dans tous les cas, $a = b = g = 90^\circ$.

8.3.2. Indexation du diffractogramme X de KBi-1000

Le diffractogramme de la birnessite KBi-1000 (Figure 8.3a) diffère de celui de KBi-800, par le nombre deux fois plus important de réflexions non-basales hkl , ainsi que par la présence de réflexions additionnelles de faible intensité dans la région 5° - 35° 2θ marquées d'une étoile (*). Les positions angulaires des réflexions dans la région 35° - 90° 2θ montrent que l'indexation (annexe D) peut être faite en termes d'une maille orthogonale à deux feuillets (polytype 2O), base centrée, dont les paramètres sont $a = 5.155 \text{ \AA}$, $b = 2.846 \text{ \AA}$ et $c = 4.088 \text{ \AA}$, $a = b = \gamma = 90^\circ$, et $a > b\sqrt{3}$. Les réflexions 11ℓ sont en général (sauf pour $\ell = 3$) 2 à 3 fois plus intenses que les réflexions 20ℓ .

8.3.3. Indexation de la surstructure de KBi-1000

Les réflexions additionnelles, de faible intensité, peuvent être indicées dans la maille de surstructure $A = 3a = 15.465 \text{ \AA}$, $B = b = 2.846 \text{ \AA}$, $C = c = 4.088 \text{ \AA}$, $a = b = \gamma = 90^\circ$. Ces réflexions, d'indices $hk = 20, 40, 11$, et 31 (annexe D), et l'absence de toutes les réflexions d'indices 10ℓ , 30ℓ , 01ℓ et 21ℓ par exemple, indiquent que la maille de surstructure est également base centrée (C) dans le plan ab (cf. § 3.1.3.2).

8.3.4. Indexation du diffractogramme X de KBi-1000-350

Plusieurs diffractogrammes de la birnessite KBi-1000 ont été enregistrés entre 100°C et 350°C . Une intense déshydratation survient vers 150 - 180°C (cf. courbes ATG, annexe B) est accompagnée par une diminution significative de la valeur $d(001)$ de $\sim 7.04 \text{ \AA}$ à $\sim 6.5 \text{ \AA}$ et par une modification des positions et intensités des réflexions hkl (Figure 8.4b à d). Les réflexions 11ℓ commencent à se dédoubler, en raison de la formation limitée d'une nouvelle phase (2H) (Figure 8.4d + zoom).

Au-dessus de 200°C , le chauffage s'accompagne d'une modification très importante des diffractogrammes. A 350°C , Figure 8.4e, le diffractogramme contient une série de réflexions non-basales hkl fines et intenses, montrant que la qualité cristalline de l'échantillon a été préservée. La structure est toujours lamellaire. Cependant le traitement thermique a engendré la transition progressive d'une symétrie orthogonale (KBi-1000-350). En effet,

l'indexation du diffractogramme de KBi-1000-350 conduit à une maille hexagonale à deux feuillets (polytype $2H$) avec $a_{\text{ort}} = b\sqrt{3} = 5.014 \text{ \AA}$, $b = 2.895 \text{ \AA}$, $c = 12.848 \text{ \AA}$, $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{g} = 90^\circ$ (Table 8.2). On remarque de plus que le diffractogramme ne contient aucune réflexion de surstructure. Le traitement thermique à une température au-dessus de 250°C s'accompagne d'une déshydratation, mais aussi d'une modification structurale importante des feuillets.

Enfin, l'enregistrement du même échantillon, après refroidissement (Figure 8.4g), révèle que cette transformation est réversible, avec une réhydratation des feuillets et un retour à une symétrie plus basse ($2O$), avec une réapparition des réflexions de surstructure.

	a_{ort}	b_{ort}	c	a/b
KBi-1000-25	5.155 Å	2.846 Å	14.224 Å	$1.732 > \sqrt{3}$
KBi-1000-100				
KBi-1000-150				
KBi-1000-250				
KBi-1000-350				
KBi-1000-25-after				
KBi-1000-vide				

Table 8.3 : Paramètres de maille des échantillons KBi-1000 à différentes températures

8.3.5. Indexation du diffractogramme X de KBi-1000-vide

Le diffractogramme de KBi-1000 a été enregistré à 25°C sous vide (Figure 8.4e) afin de vérifier l'existence d'éventuels changements structuraux subis par l'échantillon placé dans le vide d'un microscope électronique, par exemple. La comparaison du diffractogramme expérimental avec ceux obtenus en chauffant la birnessite à $100\text{-}150^\circ\text{C}$ montre que seule une déshydratation a lieu, avec une diminution de la distance interfoliaire de 7.044 \AA à 6.500 \AA .

Les paramètres de maille obtenus lors de l'indexation diffractogramme de KBi-1000-vide sont assortis d'une incertitude plus grande et ne peuvent pas être comparés directement avec ceux de KBi-1000. En effet, la poudre, très « granuleuse », ne forme pas des surfaces suffisamment denses et un décalage de la surface de l'échantillon légèrement en-dessous de la surface du porte-échantillon a été constaté lors de la mise sous vide de la chambre. La perte de matière ne pouvant être quantifiée, le décalage angulaire engendré ne peut être corrigé.

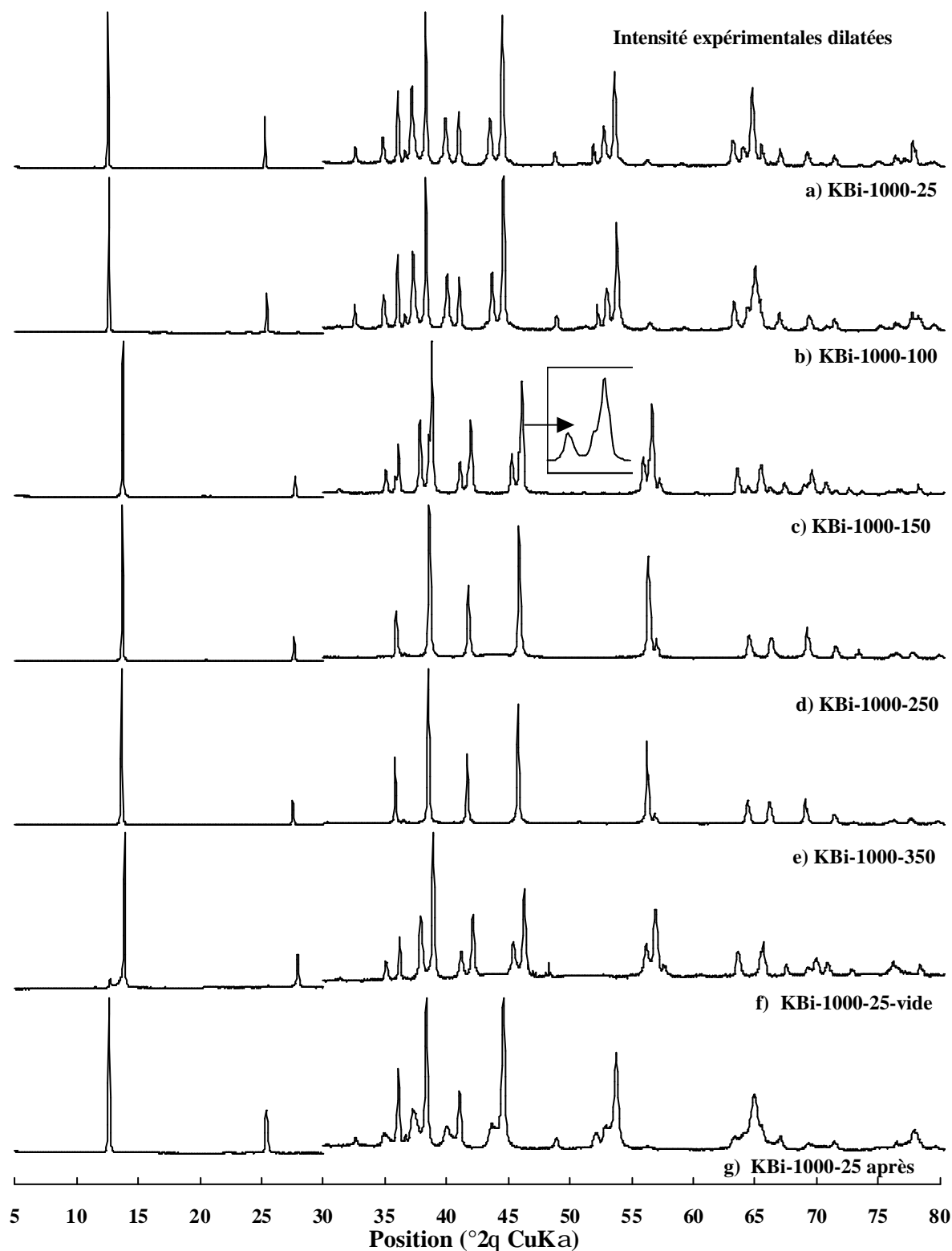


Figure 8.4: Evolution des diffractogrammes de KBi-1000, (a-e) avec la température, (f) sous vide, et (g) à température ambiante après les étapes de chauffage jusqu'à 350°C.

Les réflexions de surstructure présentes dans le diffractogramme de KBi-1000 enregistré sous vide s'indexent dans la maille $A = 3a$, $B = b$, $C = c$ définie plus haut, indiquant que la déshydratation provoque un effondrement des feuillets avec une diminution de la distance interfoliaire, sans perturber la distribution des cations responsables de cette périodicité additionnelle. Cette expérience justifie la comparaison des résultats obtenus par XRD et SAED, malgré les conditions expérimentales différentes pour l'échantillon. De plus, le sodium est un cation encore plus hydraté que le potassium ; cependant Drits et al. (1997a) et Lanson et al. (2002a) ont montré que la même distribution des cations interfoliaires Na^+ pouvait à la fois expliquer les réflexions de surstructure observées sur les clichés SAED et reproduire la distribution d'intensité du diffractogramme X, y compris la modulation des positions le long des directions (110) et (1-10) responsables des réflexions satellites observées.

8.4. Synthèse à 800°C : étude structurale

Le diffractogramme de rayons X de KBi-800 ne contient pas de réflexions de surstructure. Son étude a donc été réalisée exclusivement par diffraction des rayons X sur poudre.

8.4.1. Choix du programme de simulation

L'étude structurale de l'échantillon KBi-800 a été réalisée en recalculant le diffractogramme des rayons X en utilisant la technique « essai-erreur » décrite au chapitre 3 (§ 3.4.2), et ce malgré la très bonne qualité cristalline de l'échantillon. En effet, deux raisons principales limitent l'utilisation de la technique Rietveld. Tout d'abord, les largeurs à mi-hauteur des réflexions $hk\ell$ (FWHM), corrigées du facteur $\cos\theta$, augmentent avec l'indice ℓ (Figure 8.5), montrant que la structure de KBi-800 contient des fautes d'empilement. La réflexion 200,110 est beaucoup plus fine que les autres car elle n'est pas sensible à l'empilement ($\ell = 0$). D'autre part, les profils des réflexions $20\ell/11\ell$ sont considérablement élargis au niveau des « pieds » (Figure 8.3a). Ces élargissements ne sont pas symétriques par rapport à la position du maximum de la réflexion.

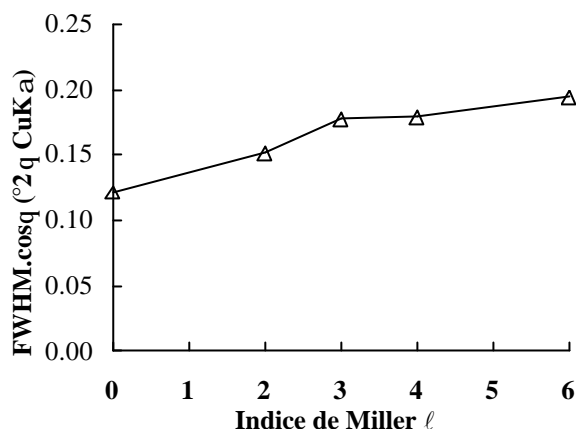


Figure 8.5 : Evolution des largeurs de raies de KBi-800, corrigées du facteur cosq. Les réflexions d'indices $\ell = 1$ et 5, de très faible intensité, n'ont pas été prises en compte

L'explication la plus plausible est que l'échantillon contient des cristaux appartenant à une seconde phase de type birnessite, de structure désordonnée. Nous nous sommes donc attachés à déterminer la structure de ces deux phases de birnessite, KBi-800 ordonnée et KBi-800-d désordonnée.

8.4.2. *Modèle structural initial pour KBi-800*

Les coordonnées atomiques du modèle structural initial ont été déterminées en utilisant la structure idéale à deux feuillets proposée par Kim et al. (1999). La Figure 8.6b montre l'orientation azimutale opposée des octaèdres MnO_6 constituant deux feuillets successifs, en projection selon l'axe b , tandis que la Figure 8.6a représente un fragment structural de KBi-1000 en projection sur le plan ab , indiquant les positions atomiques des différents cations du feuillet (Mn et O) et de l'espace interfoliaire (K et H_2O). La hauteur du feuillet a été fixée initialement à 2.0 Å, en accord avec les précédents affinements structuraux réalisés sur la birnessite (Post et Veblen, 1990; Lanson et al., 2000; Lanson et al., 2002a; Lanson et al., 2002b). Les feuillets ne contiennent pas de lacunes. Le potassium est placé au milieu de l'espace interfoliaire, au centre de la cavité prismatique, au-dessus et en dessous des cavités trigonales formées par les atomes d'oxygène du feuillet. Les molécules d'eau sont placées au milieu de l'espace interfoliaire, à la verticale des atomes d'oxygène. Les taux d'occupation de ces sites ont été choisis en accord avec la formule structurale (Eq. 8.1) calculée à partir des analyses chimiques.

Les paramètres variables de la simulation sont les positions atomiques des cations interfoliaire K^+ et des molécules d'eau, la hauteur du feuillet, ainsi que la quantité de lacunes foliaires.

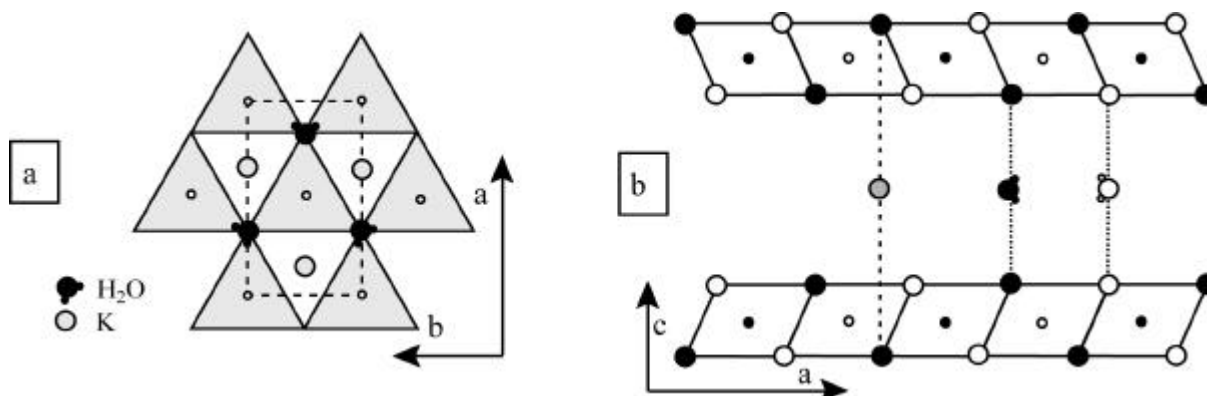


Figure 8.6 : Modèle structural initial de KBi-800. (a) projection sur le plan ab , (b) projection selon l'axe b

8.4.3. Résultats de la simulation : modèle structural final

Les paramètres structuraux donnant le meilleur accord entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés sont donnés dans la Table 8.5, tandis que la qualité de l'« affinement » peut être appréciée sur la Figure 8.9b ($R_{wp} = 27.86\%$). Plusieurs points fondamentaux distinguent le modèle structural élaboré pour KBi-800 de celui proposé par Kim et al. (1999).

8.4.3.1. Présence de cations Mn^{3+} interfoliaires

L'« affinement » structural indique qu'un cation, avec un facteur de diffusion élevé, est localisé près du feuillet. En effet le rapport d'intensité entre les raies 200,110 et 204,114, une fois les dimensions du domaine de cohérence fixées, ne peut être ajusté qu'en considérant une contribution non négligeable localisée à une cote z différente de 0, $c/2$ et $c/4$.

Ce cation ne peut pas être du potassium, qui est beaucoup trop gros. Il est donc naturel de penser que ce cation est du manganèse. Celui-ci existe sous différents états d'oxydation : Mn(0), Mn(II), Mn(III), Mn(IV) et Mn(VII). Le Mn(VII) n'existe que sous la forme MnO_4^- , également beaucoup trop gros. La présence de cations Mn^{4+} ne semble pas envisageable en dehors du feuillet. De plus, les analyses chimiques ont montré que l'échantillon contenait des

cations de manganèse hétérovalents (Eq. 8.3). Le cation Mn^{2+} , gros encore, est instable en présence d'oxygène. Le Mn(III) est donc l'état d'oxydation le plus probable.

Lors de la synthèse, la décomposition du permanganate procède par réduction de l'ion MnO_4^- en Mn^{4+} . La température, très élevée, permet de poursuivre la réduction de Mn(IV) avec la formation de Mn(III). La mesure du degré d'oxydation moyen du manganèse (3.921) donne un rapport atomique $\text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+}$ de 0.08 : 0.92. Enfin, le cation Mn^{3+} est plus gros que Mn^{4+} , et son octaèdre environnant est déformé par effet Jahn-Teller. En raison de la faible quantité de cations Mn^{3+} leur migration vers l'espace interfoliaire, créant un nombre supplémentaire de sites octaédriques vacants dans le feuillet, est probablement plus favorable (Figure 8.7).

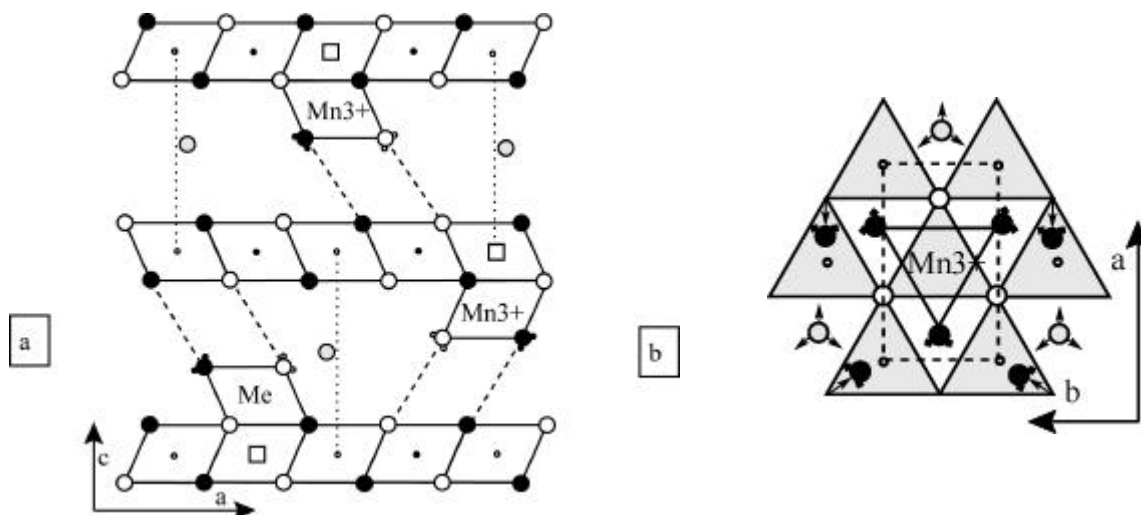


Figure 8.7 : Modèle structural de KBi-800 : position des cations interfoliaires Mn^{3+} et K^+ (a) en projection selon l'axe b , (b) en projection sur le plan ab

Les résultats de la simulation (Figure 8.8a – $R_{\text{wp}} = 25.0\%$) ont montré que les feuillets de manganèse contiennent 12% d'octaèdres vacants, alors que 8% des cations de manganèse (correspondant au Mn^{3+}) ont migré du feuillet vers l'espace interfoliaire, au-dessus ou au-dessous des ces sites lacunaires (Figure 8.7a). L'absence de Mn^{3+} dans les feuillets est compatibles avec les distances $\text{Mn}_{\text{feuille}}\text{-O}_{\text{feuille}}$ relativement courtes (1.923 \AA – Table 8.4) typique des liaisons $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$.

	KBi₈		KBi₈
Hauteur du feuillet	2.000	Hauteur de l'interfeuillet	5.1175
Mn _{feuillet} -Mn _{feuillet}	2.845	K _{lacunes} -O _{feuillet}	3.04
Mn _{feuillet} -O _{feuillet}	1.923	K _{interfeuillet} -O _{feuillet} longue	3.376 x2
		K _{interfeuillet} -O _{feuillet} courte	2.94 x4
Mn ³⁺ _{interfeuillet} -Mn _{feuillet}	2.041	K _{interfeuillet} -O _{feuillet} moyenne	3.085
Mn ³⁺ _{interfeuillet} -O _{feuillet}	2.041	K _{interfeuillet} -H ₂ O _{interfeuillet}	3.011
Mn ³⁺ _{interfeuillet} -H ₂ O _{interfeuillet}	2.125	O _{feuillet} -H ₂ O _{interfeuillet}	2.833
Notes: toutes les distances sont données en Å.			

Table 8.4 : Sélection de distances inter-atomiques dans le polytype 2H de KBi-800

8.4.3.2. Position des cations compensateurs K⁺, et des molécules d'eau

Le deuxième résultat de la simulation est que le cation interfoliaire K⁺ occupe en réalité, avec la même probabilité, trois sites équivalents, chacun étant déplacé du centre vers l'une des faces de la cavité prismatique. De plus, 0.04 K⁺ sont localisés au-dessus ou au-dessous des sites foliaires vacants non liés aux cations de manganèse Mn³⁺ interfoliaire.

Les molécules d'eau occupent deux types de sites. Une partie est liée aux cations Mn interfoliaires, de telle façon que les triplets de molécules d'eau assurent une coordination octaédrique à chacun des cations Mn³⁺ interfoliaires. Elles forment un octaèdre avec trois atomes d'oxygène du feuillet adjacent, dont les arêtes forment des liaisons hydrogène de longueur 2.833 Å (Table 8.4). Notons que ces molécules d'eau, ou groupements hydroxyles, fortement liées à la structure, ne sont pas évaporées en-dessous de 200°C, et n'ont donc pas été prises en compte dans la formule structurale Eq. 8.1. L'existence d'un petit pic endothermique vers 350°C, associée à une légère perte de poids, peut être attribuée à la réaction de déprotonation $OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$ (Table 8.1).

La deuxième partie est localisée entre les deux atomes d'oxygène voisins appartenant à deux feuillets successifs. Cependant, ces molécules d'eau sont déplacées dans le plan *ab* du feuillet par rapport à la ligne verticale joignant ces deux atomes d'oxygène, de façon à former des liaisons hydrogène (Distances H₂O-O_{feuillet} = 3.011 Å, et angle $\varphi = 129^\circ$ – Table 8.4). En fait, ces molécules d'eau peuvent occuper, avec la même probabilité (0.02), six sites

équivalents autour de l'axe joignant deux atomes O_{feuille}^{\pm} , déplacés le long des trois directions $[10]^{\pm}$, $[13]^{\pm}$ et $[\bar{1}\bar{3}]$. La Figure 8.7b montre un modèle idéalisé de la structure.

	site	x	y	z(Å)	Occ.	B
Mn _{feuille}	2a	0	0	0	0.88	0.5
O _{feuille}	4i	0.666	0	1.000	2.00	1
Mn _{interfeuille}	2c	0	0	2.210	0.08	1
K		-0.440	-0.220	3.556	0.21	2
K		0	0	3.556	0.04	2
H ₂ O		-0.333	0	3.359	0.24	2
H ₂ O		-0.840	-0.420	3.556	0.36	2
W _R	0.06		CSD (Å)		800	
Mean N	20		Max N		60	

Table 8.5 : Paramètres structuraux optimum du modèle pour l'échantillon KBi-800 : phase 2H : positions atomiques, données dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ ($a_{\text{hex}} = b = 2.845$ Å, $c = 14.235$ Å, $a = b = 90^\circ$ et $g = 120^\circ$), et taux d'occupation des sites

8.4.3.3. Sensibilité aux paramètres structuraux

L'un des avantages de la procédure de calcul « essai-erreur » est qu'elle nous permet d'estimer quels sont les effets de diffraction qui sont les plus sensibles à la variation d'un des paramètres structuraux du modèle.

La Figure 8.8b compare le diffractogramme expérimental à celui calculé pour le modèle de KBi-800 dans lequel le potassium interfoliaire est situé au centre des cavités prismatiques. Cet arrangement de l'espace interfoliaire, conduit à une diminution importante des intensités des réflexions 200,110 et 204,114 dans le diffractogramme calculé ($R_{\text{wp}} = 32.0$ %). Au contraire, ces réflexions sont bien plus grandes que les réflexions expérimentales lorsque le potassium est placé au centre des faces du prisme (Figure 8.8c – $R_{\text{wp}} = 27.3$ %). Cette valeur semble meilleure que pour le fit optimal, car l'intensité calculée pour la réflexion 11 ℓ a augmenté dans une région angulaire où le fond continu n'est pas bien reproduit).

Les Figure 8.8d et e, illustrent la sensibilité des réflexions 113 et 116 à la quantité de lacunes foliaires. Pour un modèle dans lequel, en accord avec la formule structurale (Eq. 8.1) (0.96 Mn au total), le feuillet ne contient que 4% de sites vacants, le diffractogramme calculé présente des réflexions 203,113 et 206,116 d'intensité beaucoup plus faible que celle obtenue expérimentalement ($R_{\text{wp}} = 33.5$ %). Un modèle, dans lequel la quantité de manganèse

interfoliaire est pris égal à la quantité de lacunes, (0.04) augmente considérablement la qualité de l'« affinement » ($R_{wp} = 29.7\%$).

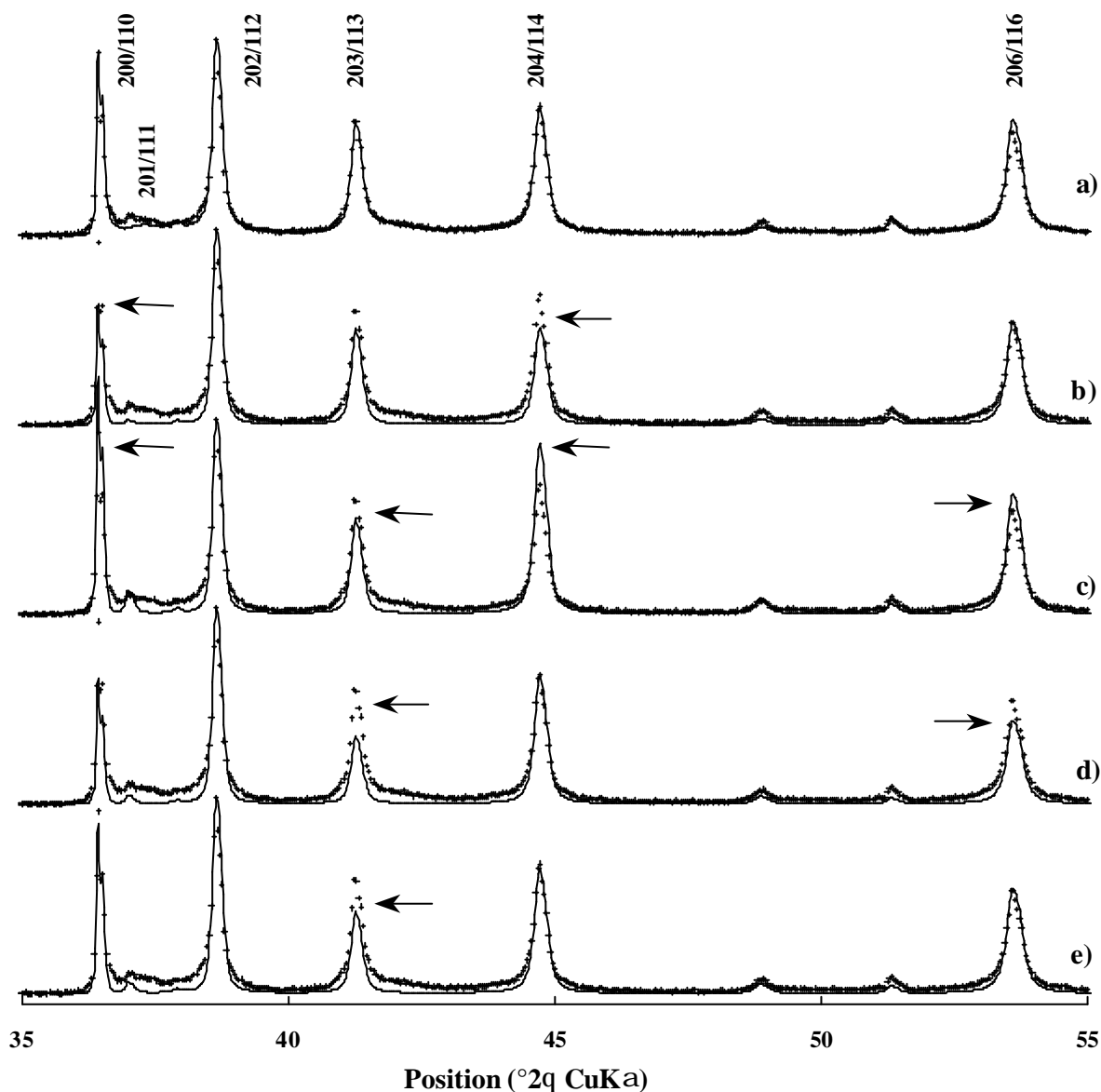
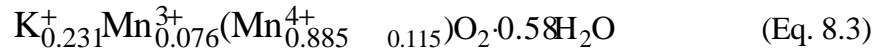


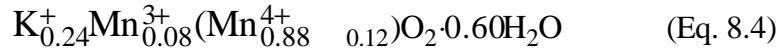
Figure 8.8 : Simulation de KBi-800 en terme d'un polytype 2H : sensibilité aux paramètres structuraux.
 (a) modèle optimum, (b) cation K^+ localisé au centre des cavités prismatiques, (c) cation K^+ localisé au centre des faces des cavités prismatiques, (d) 4% de lacunes et pas de Mn^{3+} dans l'interfeuillet et (e) 4% de lacunes et 4% de Mn^{3+} localisé dans l'interfeuillet

Cependant l'intensité expérimentale de la réflexion 203,113 reste beaucoup plus grande que l'intensité calculée (Figure 8.8d et e). La comparaison des paramètres structuraux optimums (Table 8.5) avec la formule structurale (Eq. 8.1) proposée pour KBi-800 (§ 8.2.2) montre que la quantité de cations Mn interfoliaire déterminée par l'approche XRD (0.08) est égale à la quantité de $Mn^{3+}_{\text{feuillet}}$ déterminée dans cette formule (0.076). Donc, si les cations

Mn³⁺ dans la formule structurale (Eq. 8.1) sont déplacés vers l'espace interfoliaire, la formule structurale devient :



Cette formule structurale est en accord avec la composition cationique du feuillet et de l'espace interfoliaire déduite de la procédure essai-erreur lors de la simulation du diffractogramme :



La simulation des effets de diffraction a montré une faible sensibilité à la quantité d'eau structurale, dont la teneur a été fixée d'après les résultats des analyses ATG.

8.4.4. Phase additionnelle KBi-800-d désordonnée

Dans le diffratogramme expérimental de KBi-800, l'élargissement non reproduit des « pieds » des réflexions témoigne de la présence d'une phase additionnelle, probablement désordonnée. La position de ses épaulements situés vers 37° et 42° correspond approximativement aux réflexions 112_R, 115_R et 118_R d'une structure de type 3R (*cf.* chapitre 7 – paramètres de maille table n° – Annexe D). En réalité, ces positions sont intermédiaires entre les réflexions des polytypes 3R et 2H, et peuvent être reproduites en considérant un interstratifié 2H/3R, obtenu en empilant des feuillets 2H tournés les uns par rapports aux autres sans translation, soit des feuillets 3R de même orientation mais translatés de $-1/3 a$ selon l'axe *i*, dans les proportions 65:35. Ce type de structure interstratifiée 2H/3R sera décrite en détail au chapitre 9 consacré spécifiquement à l'étude d'échantillons hétérogènes composés de phases désordonnées.

La somme des diffractogrammes correspondant aux phases KBi-800 ordonnée et KBi-800-d désordonnée (interstratifiée) (Figure 8.9d) est en excellent accord avec le diffractogramme expérimental, avec une très nette amélioration du facteur de qualité ($R_{wp} = 13.66 \% \text{ vs. } R_{wp} = 27.86 \%$).

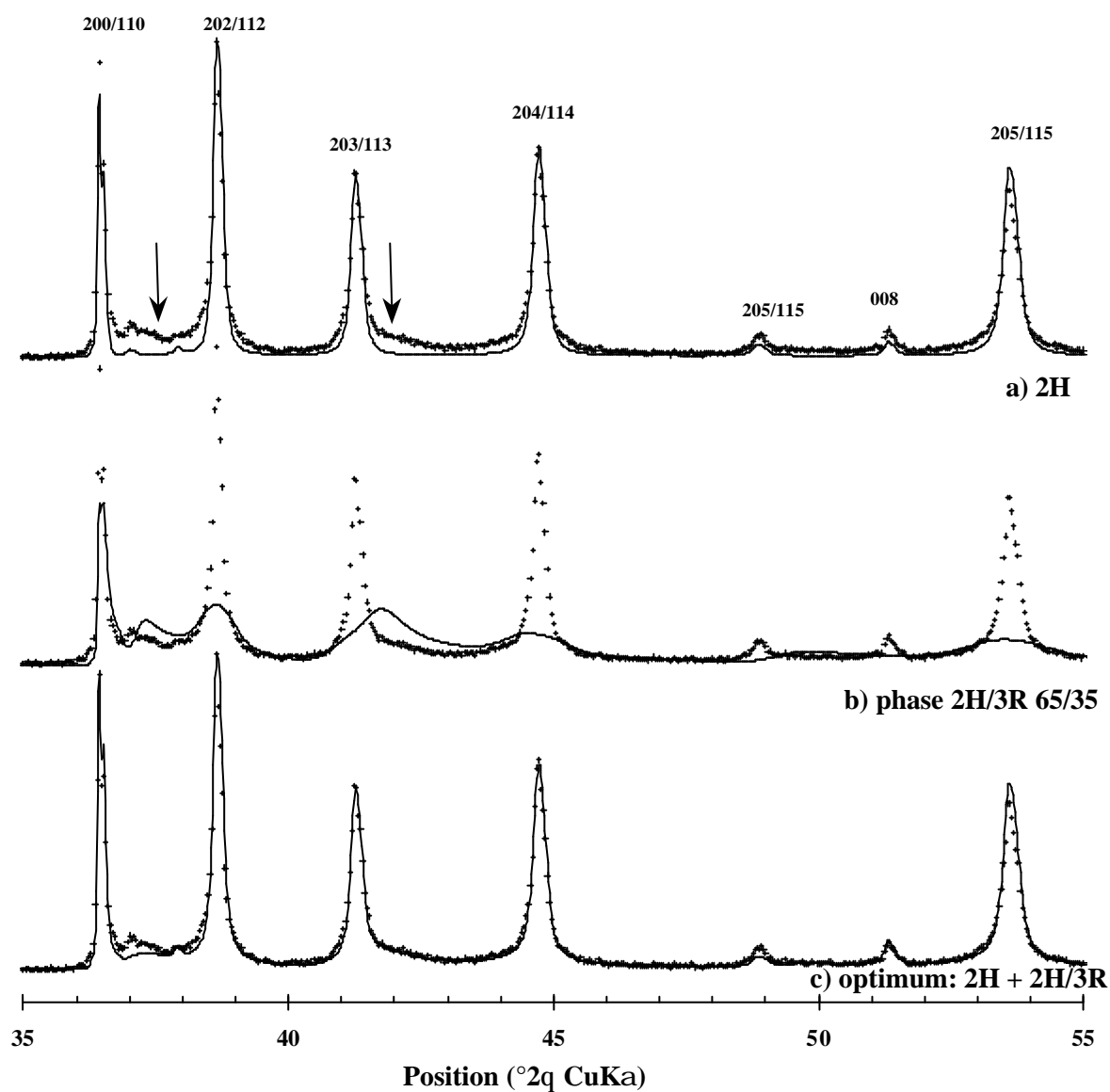


Figure 8.9 : Simulation du diffractogramme de KBi-800 : (a) polytype 2H régulier, (b) phase interstratifiée 2H/3R 65/35 (c) modèle optimum

8.5. Synthèse à 1000°C : affinement Rietveld de la sous-structure

8.5.1. Choix de la technique de simulation : affinement Rietveld

Le diffractogramme expérimental de KBi-1000 présente, comme KBi-800, un ensemble de raies fines. La résolution des doublets $K\alpha_1, K\alpha_2$ nettement visibles dans la région angulaire 65° - 85° témoigne de la très grande qualité cristalline de l'échantillon KBi-1000.

Cependant, contrairement à l'échantillon KBi-800 étudié précédemment, la mesure des largeurs à mi-hauteur FWHM des réflexions 11ℓ et 20ℓ , montre qu'après correction du facteur $\cos\theta$, celle-ci sont indépendantes de l'indice ℓ (FWHM. $\cos\theta = 0.140$ et 0.165 en moyenne pour les réflexions 11ℓ et 20ℓ respectivement – Figure 8.10). Ceci offre l'opportunité d'utiliser l'approche Rietveld classique pour affiner le modèle structural.

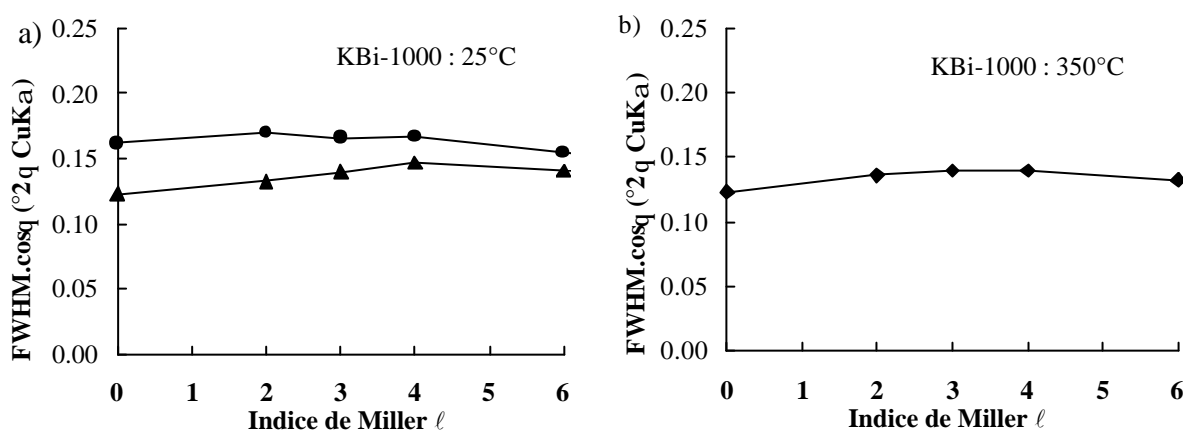


Figure 8.10: Evolution des largeurs à mi-hauteur selon la température (a) des réflexions 20ℓ (disques) et 11ℓ (triangles) de KBi-1000 (symbole plein) et (b) des réflexions $20\ell/11\ell$ KBi-1000-350 (losanges). Les réflexions d'indices $\ell = 1$ et 5 , de très faible intensité, n'ont pas été prises en compte

8.5.2. Simulation XRD de KBi-1000 : modèle structural initial

Les positions atomiques initiales ont été déterminées en reprenant le modèle structural à deux feuillets proposé par Kim et al. (1999), et représenté sur la Figure 8.6. Les feuillets ne contiennent pas de lacunes. Le potassium est placé au milieu de l'espace interfoliaire, au centre de la cavité prismatique, au-dessus et en dessous des cavités trigonales formées par les oxygènes du feuillet. Les molécules d'eau sont placées au milieu de l'espace interfoliaire, à la verticale des atomes O_{feuillet} .

8.5.3. Simulation XRD de KBi-1000 : modèle structural affiné

Les positions atomiques sont décrites dans le groupe d'espace $Ccmm$, les taux d'occupation des sites structuraux pour chaque atome correspondent à la formule structurale préliminaire (Eq. 8.2) déterminée pour KBi-1000 d'après les analyses chimiques.

Lors de l'affinement, les régions angulaires entre 30° et 90° 2θ contenant les réflexions de surstructures ont été supprimées dans un premier temps, afin de faciliter l'affinement. Les facteurs de qualité R_{wp} et R_{bragg} sont de 12.92 % et 7.73 %, respectivement. Les coordonnées atomiques affinées et les taux d'occupation de chaque site sont donnés dans la Table 8.6.

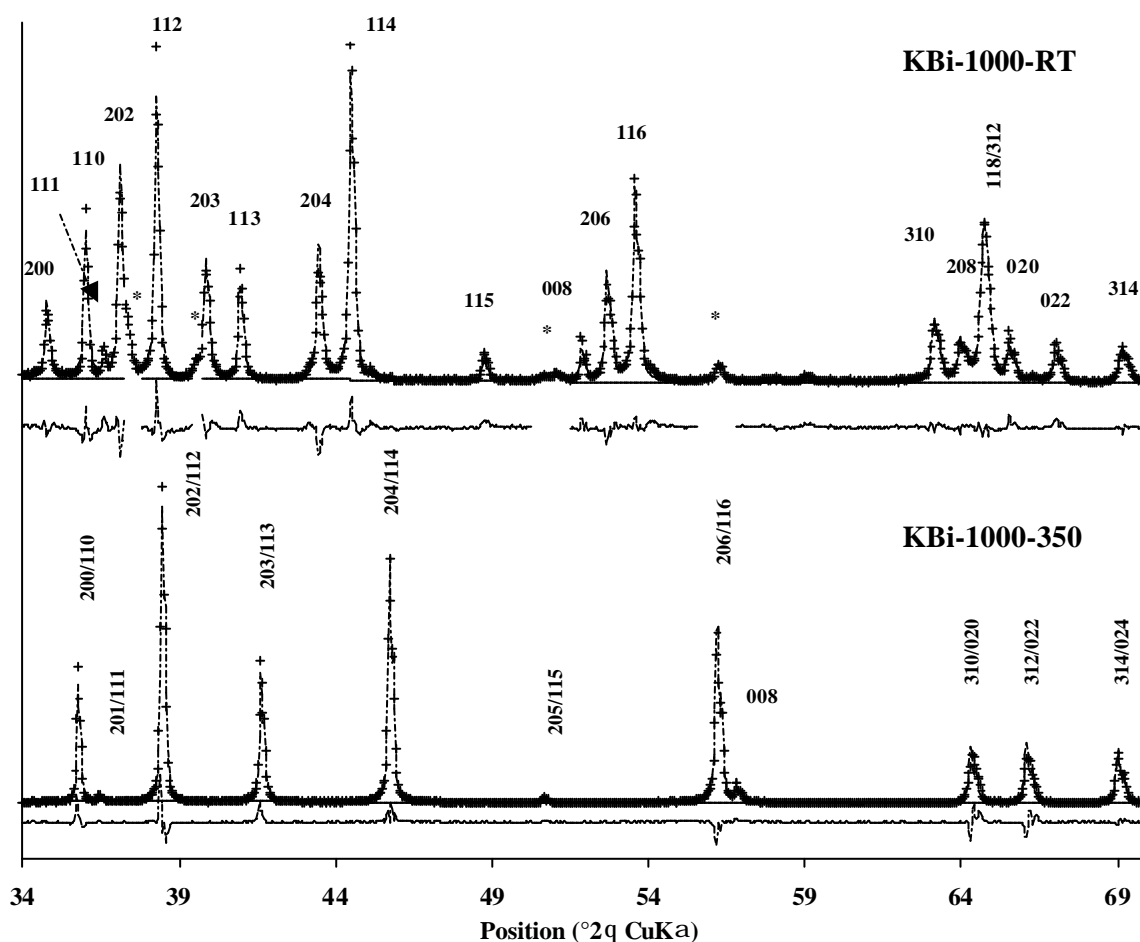


Figure 8.11 : Simulation des diffratogrammes X de KBi-1000 par affinement Rietveld. (a) à température ambiante (RT – $R_{wp} = 12.92\%$), (b) à 350°C ($R_{wp} = 15.43\%$),

8.5.3.1. Position des atomes du feuillet

En accord avec la formule structurale, déterminée à partir des analyses chimiques, le feuillet ne contient pas (ou très peu) de lacunes. La déviation par rapport à la symétrie hexagonale du feuillet est liée au déplacement des atomes d'oxygène par rapport aux sites correspondant à l'empilement anionique compact ($x = 0.340 a$ vs. $0.333 a$, soit un déplacement de 0.036 \AA – Table 8.6) et induit une anisotropie des distances Mn-O (4 distances courtes ... \AA et 2 longues \AA – Table 8.7).

KBi-1000 – Groupe d'espace <i>Ccmm</i> – $R_{wp} = 12.51 \%$							
	site	x	y	z	Occ.	Occ x4	B
Mn _{feuillet}	(4a)	0	0	0	0.25	1	0.5
O _{feuillet}	(8f)	0.3397(8)	0	0.0672(4)	0.5	2.0	1.0
K	(4c)	-0.245(3)	0	0.25	0.023(1)	0.092(4)	2.0
K	(8g)	0.123(1)	0.369(4)	0.25	0.057(1)	0.228(4)	2.0
H ₂ O	(4c)	0.132(3)	0	0.25	0.120(4)	0.480(4)	2.0

Table 8.6 : Positions atomiques et taux d'occupation des différents sites structuraux affinés pour l'échantillon KBi-1000 à température ambiante (RT) maille orthogonale $a = 5.155 \text{ \AA}$, $b = 2.846 \text{ \AA}$, $c = 14.088 \text{ \AA}$, $a = b = 90^\circ$.

8.5.3.2. Position des cations interfoliaires

Comme pour l'échantillon KBi-800, l'affinement du site du potassium interfoliaire a montré dans un premier temps que celui-ci n'occupe pas le centre de la cavité prismatique, mais est déplacé, le long de l'axe a , du centre vers la face de celui-ci, induisant un éclatement en trois sites équiprobables. La qualité du fit augmente lorsque la position centrale est remplacée par trois sites, chacun déplacé vers l'une des faces du prisme (Figure 8.12a). Chacun des sites ainsi déplacé est stable lors de l'affinement puisque si le potassium est initialement placé au centre des faces du prisme, l'affinement converge à nouveau vers les trois sites déterminés précédemment. Les distances interatomiques caractéristiques, données dans la Table 8.6, sont cohérentes d'un point de vue cristallographique. Les distances courtes K-O (2.941 \AA) sont similaires avec les distances typiques pour les mica dioctaédriques dans lesquels le potassium a une coordination 6 (Brindley et Méring, 1957-1951), et les distances longues (3.317 \AA) restent compatibles avec celles des mica trioctaédriques.

Les molécules d'eau, placées initialement à l'aplomb des atomes d'oxygène des feuillets, sont translatées de $0.201 a$ dans la direction a lors de l'affinement, soit 1.036 \AA , et

forment un angle $\varphi = 160.5^\circ$, compatible avec la formation de liaisons hydrogène O--HOH--O (Figure 8.12a et b). Les distances $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_{\text{feuille}} (2.735 \text{ \AA})$ (Table 8.7) sont également en accord avec la présence de ces liaisons H.

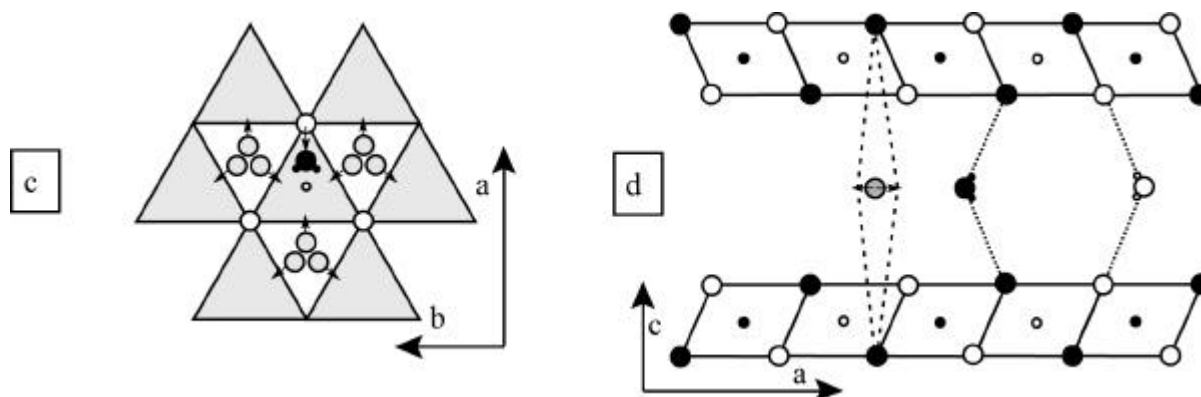


Figure 8.12 : Modèle initial pour KBi-1000 (a) empilement des feuillets en projection selon b, (b) feuillet et positions atomiques en projection sur le plan ab. Les flèches montrent la direction de déplacement des cations interfoliaires après affinement.

		KBi –1000-RT	KBi-1000-350
Hauteur du feuillet Mn		2.000	2.000
$\text{Mn}_{\text{feuille}}-\text{Mn}_{\text{feuille}}$	courte	2.846 x1	
	longue	2.944 x2	
	moyenne	2.911	2.895 x6
$\text{Mn}_{\text{feuille}}-\text{O}_{\text{feuille}}$	courte	1.918 x4	
	longue	2.010 x2	
	moyenne	1.949	1.947 x6
Hauteur de l'interfeuille		5.088	
$\text{K}_{\text{interfeuille}}-\text{O}_{\text{feuille}}$ réelle	courte	2.941 x4	2.685 x4
	longue	3.317 x2	3.120 x2
	moyenne	3.066	2.830
$\text{K}_{\text{interfeuille}}-\text{H}_2\text{O}_{\text{interfeuille}}$		3.446	
$\text{O}_{\text{feuille}}-\text{H}_2\text{O}_{\text{interfeuille}}$		2.753	

Notes: toutes les distances sont données en Å.

Table 8.7 : Sélection de distances inter-atômiques pour l'échantillon de birnessite KBi-1000, à température ambiante (RT) et à 350°C

8.5.4. Simulation du diffractogramme enregistré à 350°C

En dépit du traitement thermique subi par l'échantillon, le diffractogramme de KBi-1000-350 présente encore une très bonne qualité cristalline, avec des largeurs à mi-hauteur des raies $20\ell/11\ell$ faible et indépendante de l'indice ℓ (FWHM = 0.140 – Figure 8.10b) La technique Rietveld a donc été à nouveau utilisée pour affiner le modèle structural à 350°C.

Le modèle structural initial, correspondant à la séquence d'empilement $AbC\ a'CbA\ c'AbC$, est maintenant décrit dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ ($a = b\sqrt{3}$). Les atomes d'oxygène occupent cette fois les positions idéales de l'empilement anionique compact ($x = 0.333a$).

L'échantillon étant déshydraté à cette température, et la symétrie étant plus élevée, les seuls paramètres à affiner sont la quantité de lacune, la position en z des atomes d'oxygène et la répartition des cations interfoliaires K^+ qui, placés initialement au centre des cavités prismatiques, se répartissent à nouveau après affinement dans trois sites devenus équivalents à 350°C, situés entre le centre de la cavité prismatique et l'une des faces de la cavité.

Les paramètres expérimentaux conduisant au meilleur accord entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés (Figure 8.11b – $R_{wp} = 15.43\%$, $R_{bragg} = 9.08\%$.) sont donnés dans la Table 8.8, tandis qu'une sélection de distances inter-atomiques a été reportées dans la Table 8.7.

KBi-1000-350 – Groupe d'espace $P6_3/mmc$ – $R_{wp} = 15.43\%$						
		x	y	z	Occ.	B
Mn _{feuille}	(2a)	0	0	0	1	0.5
O _{feuille}	(4f)	0.333	0.667	0.0789(6)	2.0	1.0
K	(6h)	0.240(2)	0.480(5)	0.25	0.32	2.0

Table 8.8 : Affinement des positions atomiques et taux d'occupation des différents sites de KBi-1000-350 dans la maille hexagonale $a_{\text{hex}} = b = 2.895\text{ \AA}$, $c = 12.848\text{ \AA}$, $a = b = 90^\circ$ et $g = 120^\circ$.

8.5.4.1. Organisation des cations Mn hétérovalents dans le feuillet

L'origine de la distorsion du feuillet de KBi-1000 est similaire à ce qui se passe pour la birnessite sodique triclinique (Drits et al., 1997a; Lanson et al., 2002a) ainsi que pour les autres membres de la famille des birnessites « monocliniques » (cf. § 6.1).

La distorsion des feuillets résulte de la présence dans les feuillets de cations Mn^{3+} dont les octaèdres sont allongés par effet Jahn-Teller, impliquant une distance Mn-O moyenne élevée (1.97 \AA – Table 8.7). La distribution des distances Mn-O (deux distances Mn-O longues 2.01 \AA , et quatre courtes 1.94 \AA) implique une orientation azimutale unique des octaèdres Mn^{3+} dans la direction a qui engendre la perte de la symétrie hexagonale du feuillet. A 350°C, la symétrie du feuillet redevient hexagonale, avec une diminution du paramètre de

maille a et une augmentation du paramètre b , du fait d'un désordre orientationnel des octaèdres Mn^{3+} . Cette modification est totalement réversible.

La proportion $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn} = 1/4$ calculée à partir des distances Mn-O est en accord avec les analyses chimiques.

La présence d'une surstructure $A = 3a$, $B = b$, $C = c$ résulte d'une ségrégation des cations Mn^{3+} en rangées parallèles à l'axe b , alternant dans la direction a avec deux rangées de Mn^{4+} selon la séquence $\dots - \text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{3+} - \dots$. Le schéma, Figure 8.13, sur lequel l'allongement des octaèdres Mn^{3+} par effet Jahn-Teller a été exagéré, illustre cette distribution ordonnée des cations Mn hétérovalents en rangées, avec une élévation systématique des octaèdres Mn^{3+} selon l'axe a , minimisant les contraintes de réseau à l'intérieur du feuillet.

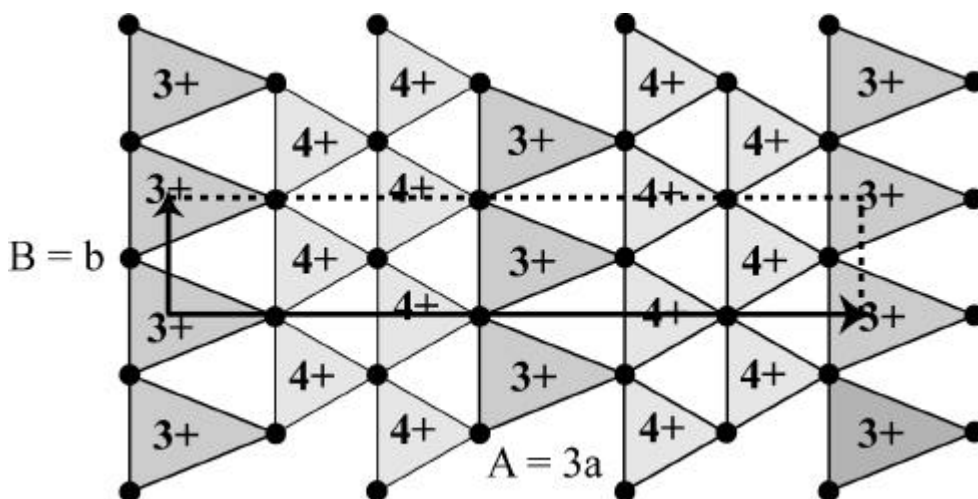


Figure 8.13 : Origine de la surstructure $A = 3a$, $B = b$: répartition des octaèdres Mn^{3+} , distordus par effet Jahn-Teller et systématiquement allongés selon l'axe a , en rangées parallèles à l'axe b , et alternant avec des rangées de Mn^{4+} le long de l'axe a selon la séquence $\dots - \text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{4+} - \dots$, minimisant ainsi les contraintes dans le réseau.

8.6. Synthèse à 1000°C : étude de la surstructure par diffraction des rayons X et des électrons

De nombreuses réflexions de surstructure sont observées dans le diffractogramme de rayon X de KBi-1000, en particulier entre 5° et 35° 2θ , ainsi que sur les clichés de diffraction des électrons, induites par la distribution ordonnée des cations K^+ dans l'espace interfoliaire.

La modélisation de la distribution de leurs intensités permettra de déterminer cette distribution.

8.6.1. XRD : modèle structural initial pour la surstructure

Afin de déterminer les paramètres structuraux de la surstructure, nous avons essayé d'appliquer la technique d'affinement Rietveld à la maille $A = 3a$, $B = b$, $C = c = 2c'$ (où c' représente la distance basale $d(001)$ entre deux feuillets successifs). Celle-ci contient $2 * 3 * 2 = 12$ Mn et $0.6 * 3 * 2 = 1.8 * 2$ cations K^+ qui peuvent occuper avec une certaine probabilité $6 * 3 * 2 = 36$ sites, soit 18 sites dans chaque inter-feuillet. Viennent s'ajouter $0.90 * 3 * 2 = 5.4$ molécules d'eau qui peuvent occuper, avec une certaine probabilité, $12 * 2$ sites interfoliaires. L'ensemble de ces sites est décrit dans le groupe d'espace Cm .

8.6.2. Simulation du diffractogramme X dans la maille de surstructure $3a, b, 2c'$

Le nombre de sites à considérer dans ce modèle structural est élevé, bien que le nombre de sites non-équivalents soit divisé par deux puisque la maille est base centrée (cf. § 8.3.3). Les réflexions de surstructures sont de faible intensité par rapport aux raies de structure, et en petit nombre seulement. Aussi, il n'a pas été possible d'affiner l'ensemble des paramètres structuraux simultanément. Seuls quelques-uns furent affinés lors de chaque cycle. Enfin, les réflexions basales 001 et 002, beaucoup trop intenses par rapport aux autres, ont été exclues de l'affinement afin de ne pas «écraser» les réflexions de surstructure présentes dans la même région angulaire.

Dans la région angulaire 5° - 90° 2θ , le meilleur accord ($R_{wp} = 17.88\%$) entre le diffractogrammes expérimentaux et calculés a été obtenu pour les positions atomiques et taux d'occupation de ces sites reportés dans la Table 8.9. Le modèle, est compatible avec celui trouvé pour la sous-structure (Table 8.6 et Figure 8.11a). Cependant, les intensités des réflexions de surstructure restent encore trop faibles par rapport à celles mesurées expérimentalement.

Figure 8.14 : Diffractogramme X de KBi-1000 affiné dans la maille de surstructure $A = 3a$, $B = b$, $C = 2c'$ (groupe d'espace Cm). Le facteur de qualité $R_{wp} = 17.88$ %. Les réflexions basales 001 et 002 ont été exclues de l'affinement.

KBi-1000					KBi-1000				
	x	y	z(Å)	Occ.		x	y	z(Å)	Occ.
K	0.222	0	0.25	0.103	H ₂ O	0.031	0	0.25	0.676
K	0.387	0.5	0.25	0.797	H ₂ O	0.216	0.5	0.25	1.000
K	0.257	0.5	0.75	0.376	H ₂ O	0.120	0.5	0.75	1.000
K	0.468	0	0.75	0.484	H ₂ O	0.294	0	0.75	0.700

Notes: Les positions atomiques sont données dans le groupe d'espace Cm . Les facteurs B sont égaux à 2.0 pour K^+ et H_2O .

Table 8.9 : Positions atomiques et taux d'occupation dans la maille de surstructure de KBi-1000 avec $A = 3a = 15.375 \text{ Å}$, $B = b = 2.846 \text{ Å}$, $C = c = 14.088 \text{ Å}$, $a = b = g = 90^\circ$.

Bien sûr, l'affinement est loin d'être parfait ($R_{wp} = 17.88\%$) et le modèle proposé est plus qualitatif que quantitatif, mais il semble que la distribution des cations K^+ (et des molécules d'eau associées) diffère dans les inter-feuillets pairs (Figure 8.15a) et impairs (Figure 8.15b). La Figure 8.15c représente l'ensemble des sites interfoliaires de la maille à deux feuillets. Pour plus de clarté, seuls les atomes d'oxygène bordant le premier interfeuillet ont été représentés.

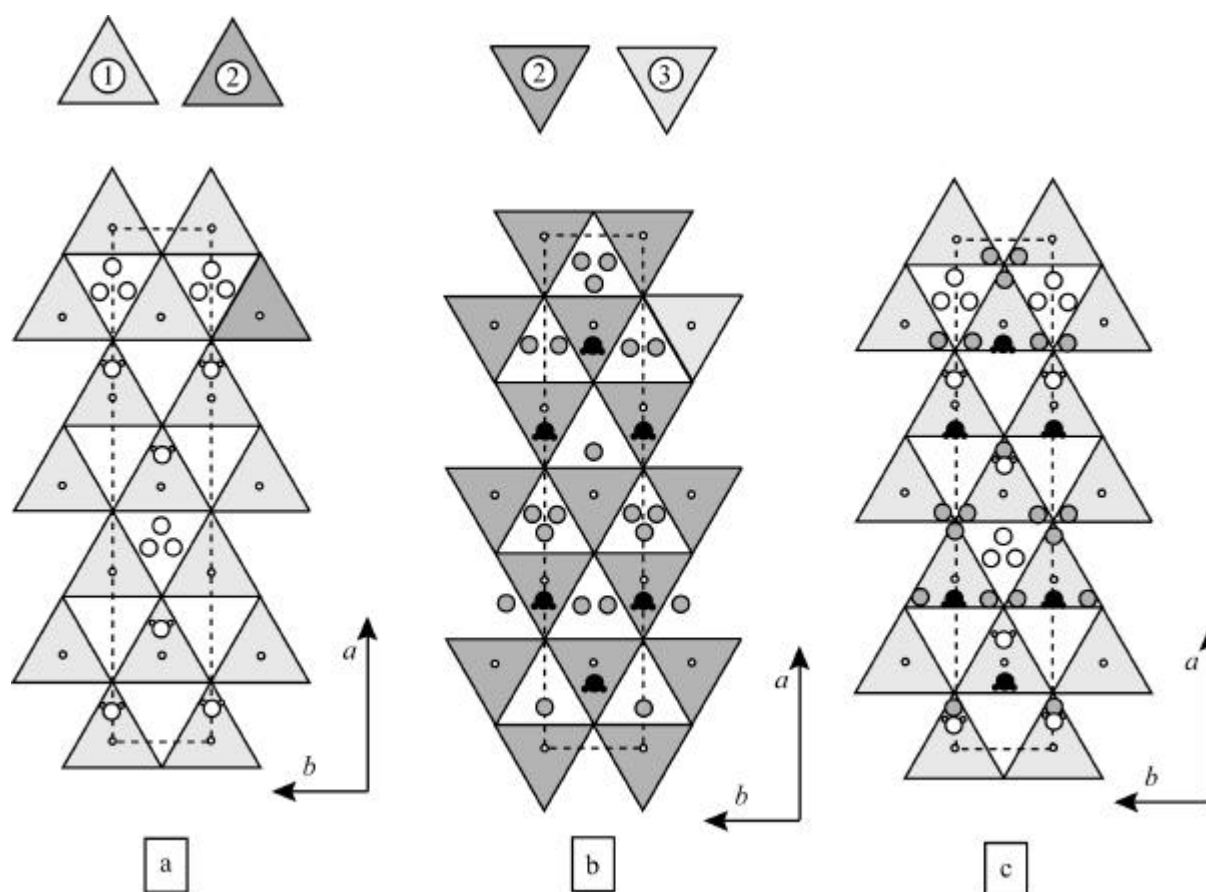


Figure 8.15 : modèle structural dans la surstructure $A = 3a$, $B = b$, $C = 2c'$. (a) 1^{er} interfeuillet, (b) 2nd interfeuillet, (c) projection des deux interfeuillets successifs (seuls les surfaces d'atomes d'oxygène définissant le premier interfeuillet ont été représentées)

8.6.3. Identification des surstructures observées par SAED

Afin de confronter et éventuellement compléter ces informations avec celles qu'il est possible d'obtenir à partir des clichés de diffraction des électrons, les micro-cristaux de la birnessite KBi-1000 ont été observés par microscopie électronique en transmission.

8.6.3.1. Cliché de diffraction des électrons sur un bord fin d'un cristal

Les clichés de diffraction obtenus sur les bords fins des micro-cristaux de KBi-1000 contiennent généralement une série de taches hk intenses distribuées selon une symétrie pseudo-hexagonale qui correspondent à la maille orthogonale de la sous-structure déterminée par diffraction X. Le cliché contient également des taches de plus faible intensité distribuées selon une maille base centrée $A = 3a$, $B = 3b$, $\beta = 90^\circ$. Notons que cette maille de surstructure est plus grande que celle déterminée par diffraction X pour laquelle $B = b$ seulement.

La distribution des intensités de ces taches de surstructure est assez particulière : parmi les réflexions de surstructure, celles d'intensités les plus élevées et assez similaires forment une série de losanges identiques (Figure 8.16). La petite diagonale de ces losanges est formée par les réflexions de surstructure d'indices $k = 3n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) régulièrement distribuées entre deux réflexions intenses le long de l'axe a^* , et la grande diagonale par les réflexions de surstructure d'indices $3m.(3n \pm 1)$. Les autres taches de surstructure sont de très faible intensité.

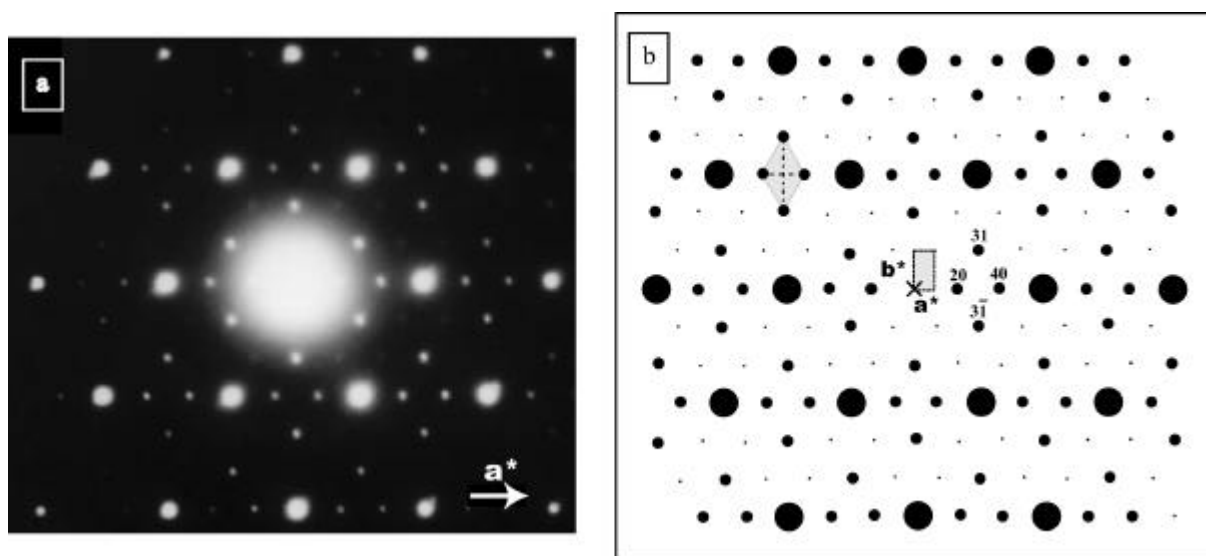


Figure 8.16 : (a) Cliché SAED de KBi-1000 et (b) schéma et indexation des réflexions : distribution en losanges des taches de surstructure les plus intenses.

8.6.3.2. SAED sur un bord plus épais du cristal : maclage

Lorsque l'on s'éloigne de l'extrême bord des cristaux, deux autres types de clichés de diffraction des électrons ont été observés. Les clichés, Figure 8.17a et b sont le résultat de la diffraction de 2 ou 3 mailles $3a, 3b$, définies avant. Le maclage est mis en évidence par le passage d'une direction a à l'autre quand les cristaux présentent un plan de symétrie au niveau morphologie. Ce plan est un plan de macle car les deux parties symétriques des diffractogrammes sont toujours de même intensité. Nous pouvons également observer un « éclatement » des réflexions de la sous-structure en un petit groupe de taches formant un motif en étoile dû très probablement à un maclage des cristaux de symétrie pseudo-hexagonale selon des rotations de $\pm 120^\circ$.

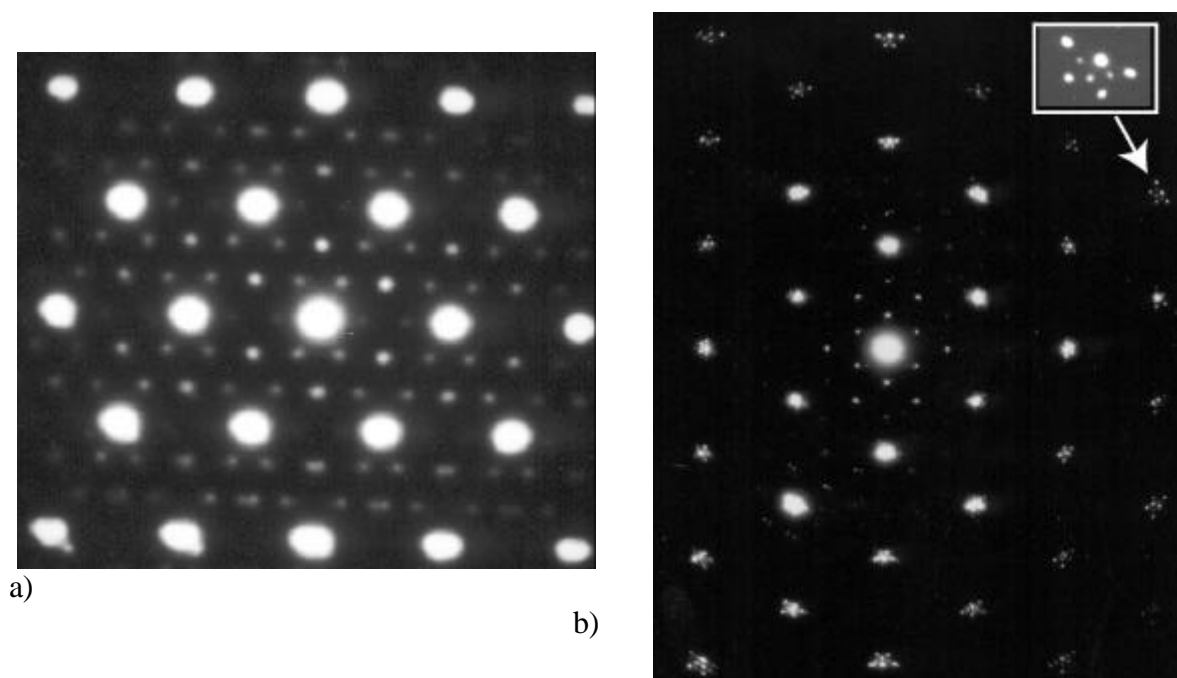


Figure 8.17 : Autres surstructures (SAED) fréquemment observées : mise en évidence de deux types de micro-maclage

8.6.4. SAED – Distribution des cations K^+ dans le plan ab

Le diffractogramme X de la poudre de birnessite KBi-1000 enregistré sous vide (§ 8.3.5) a montré que la structure de KBi-1000 se déshydrate sous vide en perdant l'essentiel de son eau interfoliaire. Donc, la distribution de taches observées sur le cliché de diffraction des électrons (SAED) résulte de la distribution des seuls cations K^+ dans l'espace interfoliaire.

Afin de déterminer cette distribution, nous avons utilisé l'ensemble des méthodes déjà décrites au chapitre 3 (§ 3.5) et mises en application lors de l'étude de la birnessite « monoclinique » échangée au baryum (chapitre 6).

8.6.4.1. Méthodes empiriques

Le tracé des plans correspondants aux réflexions les plus intenses du cliché de diffraction de la Figure 8.16, d'indices 20, 40, 31, 02 et 13 nous a permis de déterminer les sites interfoliaires les plus probables. Le calcul des facteurs de structure et le tracé des fonctions de Patterson nous ont permis de conforter notre modèle de distribution des charges interfoliaires.

8.6.4.2. Vérification et « affinement » des positions interfoliaires (CaRIne)

Afin de vérifier la disposition et l'intensité des nœuds hk du réseau réciproque et valider le modèle établi intuitivement, nous avons ensuite utilisé le logiciel CaRIne Crystallography, en définissant une distribution bidimensionnelle de centres diffuseurs.

Pour simplifier, nous avons considéré que les cations K^+ occupaient le centre des cavités prismatiques. La maille de surstructure contient donc, en projection sur le plan ab , 18 sites qui peuvent être occupés avec différentes probabilités par K^+ (Table 8.10). La maille étant de toute évidence base centrée (extinction systématique des réflexions hk telles que $h + k = 2n$, où n est un entier), le nombre de sites indépendants est réduit à 9. De plus, la distribution d'intensité des taches suggère l'existence d'un plan miroir m parallèle à l'axe a , réduisant entre le nombre de sites non équivalents à 6. Néanmoins, les 9 sites ont été considérés indépendamment dans le modèle. La contribution du feuillet est nulle pour les surstructures. Cependant, les atomes de manganèse ont été introduits dans la distribution de centres diffuseurs afin de reproduire les taches correspondant aux bâtonnets réciproques 33 et 60.

La Figure 8.18b montre la distribution de cations K^+ (par rapport aux cations Mn) dans la grande maille AB , responsable des taches de diffraction montrées sur la Figure 8.9a. Leurs intensités sont assez similaires à celles observées sur le cliché expérimental (Figure 8.16a). Les probabilités d'occupation par le potassium ont été indiquées sur la Figure 8.18b pour chacun des sites. Celles-ci ont été déterminées en changeant la nature du cation considéré

dans le programme CaRIne. En effet celui-ci identifie le facteur de diffusion de chacun des atomes à son nombre d'électrons Z . Dans notre cas, varier la nature chimique du cation (avec $Z < 38$) revient à faire varier le nombre d'électrons diffuseurs du site considéré, et donc la probabilité que ce site soit occupé par un atome de potassium ($Z = 38$).

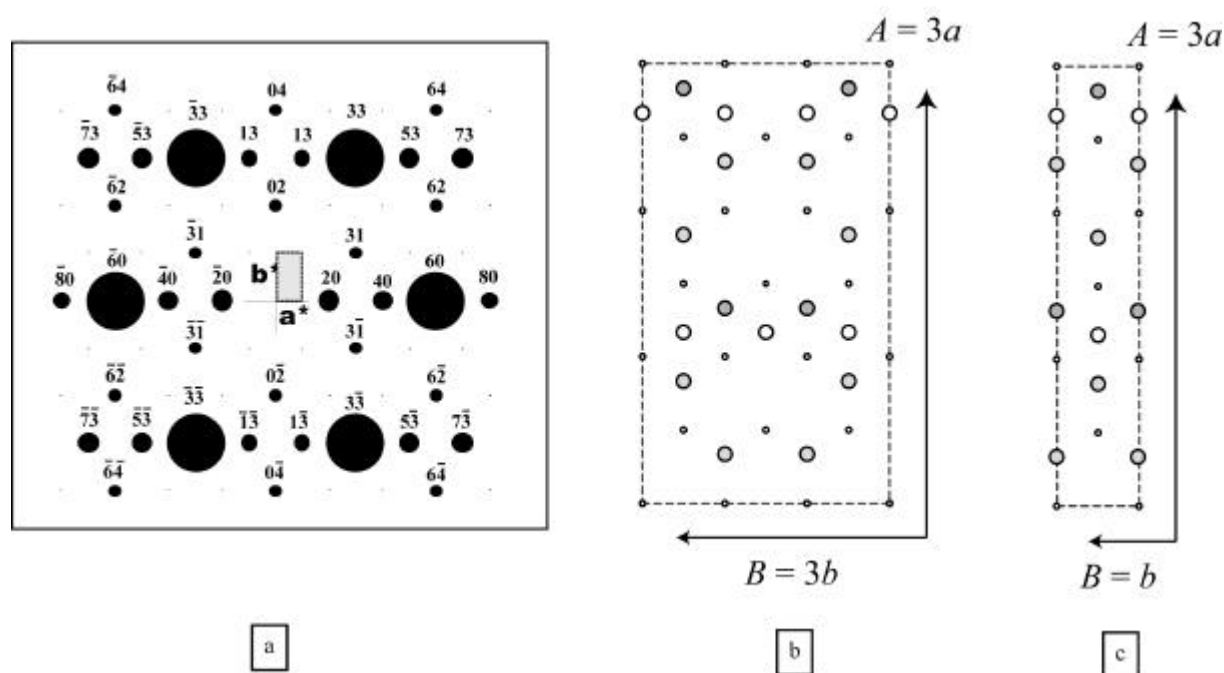


Figure 8.18 : Simulation des surstructures du cliché SAED de KBi-1000 (a) réseau réciproque reconstruit avec le logiciel CaRIne, (b) distribution de cations K^+ considérée dans la maille de surstructure $A = 3a$, $B = 3b$ et (c) moyenne des positions de K^+ dans une maille $A = 3a$, $B = b$

KBi-1000 1 ^{er} interfeuillet				KBi-1000 2 ^e interfeuillet			
	x	y	Occ.		x	y	Occ.
K	0.389	0.333	1.0	K	0.111	0.333	0.58
K	0.889	0.167	1.0	K	0.278	0.167	0.58
				K	0.444	0.333	0.68
				K	0.611	0.167	0.58
				K	0.778	0.333	0.58
				K	0.944	0.167	0.68

Table 8.10 : Positions atomiques des cations K^+ dans la surstructure $A = 3a$, $B = 3b$. (Les sites dont les taux d'occupation sont de 0.58 et 0.68 ont été déterminés en considérant et Al, respectivement)

Si l'on compare les positions relatives des cations K^+ par rapport au manganèse (Table 8.10), il est vraisemblable que, d'après les positions moyennes de K^+ déterminées pour la sous-structure (Table 8.6), les 6 sites de probabilité d'occurrence égale à 1.0 correspondent à

l'un des deux inter-feuillets, tandis que les 12 autres sites, de probabilité plus faible (4 sites de probabilité 0.68, et les 8 autres 0.58), appartiennent à l'interfeuille adjacent.

La distribution moyenne ($B = b$ – Figure 8.18c) des sites occupés par les cations K^+ correspondant à la surstructure $B = 3b$ est très similaire à celle déterminée par diffraction (Figure 8.15).

8.7. Discussion : structure de l'espace interfoliaire de KBi

8.7.1. Structure de l'espace interfoliaire de KBi

La cohésion des feuillets adjacents de la structure de la birnessite KBi est principalement assurée par l'interaction électrostatique entre les cations interfoliaires et les atomes d'oxygène des feuillets. A cela viennent s'ajouter des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et ces atomes d'oxygène.

Dans les deux échantillons KBi-800 et KBi-1000, les molécules d'eau occupent une position au milieu de l'espace interfoliaire, légèrement décalée dans le plan ab par rapport à la ligne reliant deux atomes d'oxygène des feuillets adjacents en direction des cations de manganèse les plus proches (Figure 8.7 et Figure 8.12). Les distances interatomiques $H_2O_{\text{interfeuille}}-O_{\text{feuille}}$, égales à 2.83 Å et 2.74 Å pour KBi-800 et KBi-1000, respectivement (Table 8.4 et Table 8.7), sont typiques pour les liaisons hydrogène.

La principale différence de structures ces échantillons est la présence (KBi-800) ou l'absence (KBi-1000) de cations Mn^{3+} dans l'espace interfoliaire. Mais dans les deux cas, le cation K^+ interfoliaire est localisé dans trois sites équiprobables, chacun étant déplacé dans le plan ab du centre de la cavité prismatique vers l'une de ses faces. En conséquence, quatre des six distances K-O sont beaucoup plus courtes (2.94-2.93 Å (2.69 Å à 350°C)) que les deux autres, (3.37-3.29 Å – Table 8.4 et Table 8.7, pour KBi-800 et KBi-1000 respectivement). Ces distances longues restent compatibles avec les celles observées pour les micas trioctaédriques, où le potassium est en coordination 12, avec du fait de la distorsion de la cavité hexagonale du feuillet de la couche tétraédrique, six distances courtes (2.9 Å, et 6 longues (3.3 Å – (Brindley et Brown, 1980))).

8.7.2. Atomes d'oxygène sous-saturés

Pour expliquer ce déplacement, nous devons tenir compte du fait qu'en raison de la présence de cations Mn^{3+} ou de sites octaédriques vacants, certains atomes d'oxygène de ces structures sont fortement sous-saturés. En effet, un atome d'oxygène est normalement entouré de 3 cations Mn^{4+} , recevant ainsi $4 / 6 * 3 = 2$ charges positives ou « unités de valence » (v.u.).

En réalité, les feuillets de la birnessite étant non stœchiométriques, certains atomes d'oxygène peuvent être entourés de deux cations Mn^{4+} seulement et d'un site vacant (), ou bien liés à deux cations Mn^{4+} et un cation Mn^{3+} (et inversement), et sont alors plus ou moins sous-saturés. Trois degrés de sous-saturation sont donc possibles (Figure 8.19) :

- $2 \text{Mn}^{4+} + \square$: $0.667 * 2 = 1.333$ v.u., soit une forte sous-saturation (degré 4)
- $1 \text{Mn}^{4+} + 2 \text{Mn}^{3+}$: $0.667 + 0.5 * 2 = 1.667$ v.u., soit une sous-saturation moyenne (degré 2)
- $2 \text{Mn}^{4+} + 1 \text{Mn}^{3+}$: $0.667 * 2 + 0.5 = 1.833$ v.u., soit une sous-saturation faible (degré 1)

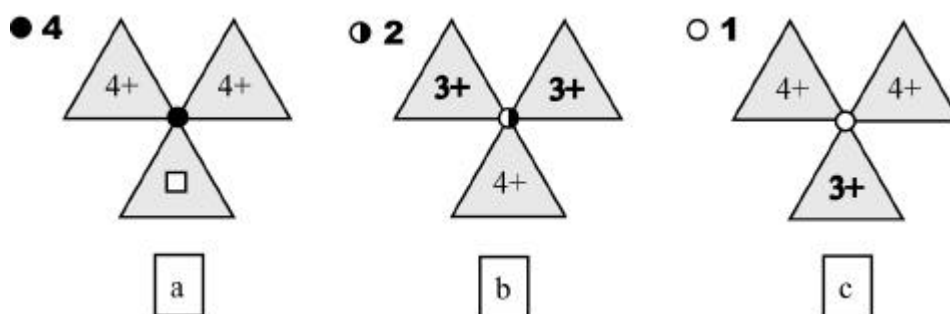


Figure 8.19 : Différents degrés de sous-saturation des atomes d'oxygène Les disques blancs, noir&blanc, et noirs représentent une sous-saturation respectivement faible (1), moyenne (2) et forte (4).

8.7.3. Localisation des charges compensatrices

Afin de fournir une meilleure compensation locale de la charge, les cations interfoliaires K^+ vont se situer dans les sites proches des oxygènes les plus sous-saturés.

8.7.3.1. Cas du feuillet lacunaire de KBi-800

La Figure 8.20a montre ainsi trois atomes d'oxygène formant la face supérieure des sites octaédriques vacants du feuillet ne sont coordonnés qu'à seulement deux cations Mn^{4+} . Si l'on suppose que les octaèdres du feuillet ont une forme régulière, alors chacun de ces

atomes d'oxygène ne reçoit que 1.333 v.u. et sont donc très fortement sous-saturés (disques noirs).

Les cations compensateurs K^+ vont donc préférentiellement occuper avec la même probabilité les cavités prismatiques adjacentes à la lacune. De plus, le cation K^+ devrait être déplacé dans le plan ab vers l'arête formée par deux atomes d'oxygène sous-saturés afin de fournir une meilleure compensation locale de la charge.

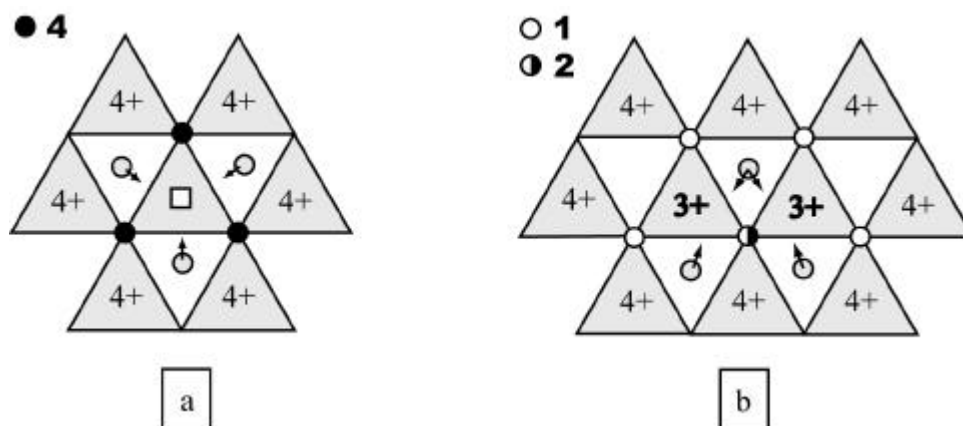


Figure 8.20 : Position des cations K^+ autour des atomes d'oxygène sous-saturés. (a) cas d'un feuillet lacunaire (KBi-800), (b) feuillet contenant des rangées riches en cations Mn^{3+} (KBi-1000). Les disques blancs, noir&blanc, et noirs représentent une sous-saturation respectivement faible, moyenne et très forte.

Dans la structure effective de la birnessite KBi-800, l'un des deux sommets de la plupart des octaèdres vacants est partagé avec un octaèdre formé par un cation Mn^{3+} interfoliaire. En fait, la birnessite KBi-800 contient 0.12 sites foliaires vacants, et 0.08 cations Mn^{3+} interfoliaires par octaèdre. La présence des cations Mn^{3+} au-dessus ou en dessous des octaèdres vacants du feuillet augmente de façon significative la sous-saturation des atomes O_{feuillet} liés au cation $Mn^{3+}_{\text{interfeuillet}}$.

Il est probable qu'à cause de la tendance à augmenter la saturation de ces atomes par leur charge positive, les cations $Mn^{3+}_{\text{interfeuillet}}$ soient déplacés vers ces anions et les distances $Mn^{3+}_{\text{interfeuillet}}-O_{\text{feuillet}}$ (1.98Å) sont bien plus courtes que les distances $Mn^{3+}_{\text{interfeuillet}}-H_2O_{\text{interfeuillet}}$ (2.12Å – Table 8.4). Cependant, les atomes d'oxygène O_{feuillet} formant la face opposée de l'octaèdre vacant restent sous-saturés et sont à l'origine du déplacement des cations K^+ interfoliaires.

8.7.3.2. Cas du feuillet de KBi-1000 contenant des cations Mn hétérovalents

La distribution des cations hétérovalents Mn^{4+} et Mn^{3+} dans les feuillets non-lacunaires de KBi-1000 crée également une distribution spécifique des atomes d'oxygènes sous-saturés du feuillet. Celle-ci occasionne comme précédemment un déplacement des cations interfoliaires K^+ dans le plan ab , du centre des cavités prismatiques vers leurs faces.

Par exemple, sur la Figure 8.20b, les octaèdres Mn^{3+} partagent des arêtes avec cinq cations Mn^{4+} et un cation Mn^{3+} . Deux des trois atomes d'oxygène formant le toit des octaèdres Mn^{3+} sont coordonnés un cation Mn^{3+} et deux cations Mn^{4+} , et reçoivent 1.833 v.u. (disques blancs : degré de sous-saturation 1), tandis que le 3^{ème} est coordonné à deux cations Mn^{3+} et un cation Mn^{4+} , recevant 1.667 v.u. (disque noir & blanc : degré de sous-saturation 2).

Les cations compensateurs K^+ sont donc localisés dans trois cavités prismatiques partageant un sommet avec l'oxygène le plus sous-saturé (disque noir&blanc), probablement déplacés vers l'arête définie par la paire atomes O la plus sous-saturée (ce déplacement devrait même être plus important en direction de l'oxygène représenté par le disque noir & blanc).

8.8. Origine de la surstructure

Comme nous l'avons rappelé au chapitre 6, les surstructures de la birnessite ont été interprétés par Drits et al. (1997a; 1998) comme le résultat de la distribution ordonnée selon l'axe a de rangées riches en Mn^{3+} parallèles à l'axe b . La distribution régulière de ces déficits de charge s'accompagne d'une distribution associée des cations compensateurs Na^+ , Ca^{2+} , ... Considérons maintenant l'origine des surstructures dans KBi-1000, $A = 3a$, $B = b$ et $C = 3a$, $B = 3b$ déterminées par diffraction X et SAED, respectivement.

8.8.1. Origine de la périodicité $A = 3a$ de KBi-1000

Nous avons vu précédemment que les cations interfoliaires K^+ étaient localisés à proximité des atomes d'oxygènes les plus sous-saturés du feuillet de façon à apporter une meilleure compensation locale du déficit de charge. Nous devons donc considérer la

répartition de $O_{\text{feuillets}}$ sous-saturés de part et d'autre de l'espace interfoliaire. Comme les atomes d'oxygène formant le prisme interfoliaire coïncident en projection sur le plan ab , la sous-saturation des atomes d'oxygène superposés des feuillets adjacents formant une face du prisme peut être estimée par le nombre de cations Mn^{3+} liées à ceux-ci. Plus ce nombre est grand (entre 1 et 6), et plus de degré de sous-saturation des atomes d'oxygène correspondant est important.

Les cations Mn^{3+} foliaires étant ségrégés en rangées parallèles à l'axe b , deux modes d'empilement sont envisageables : soit ces rangées coïncident en projection sur le plan ab , soit nous avons une translation de ces rangées d'un feuillet à l'autre.

La Figure 8.21a montre schématiquement deux feuillets adjacents de la structure de KBi-1000, tournés l'un par rapport à l'autre de 180° , avec une distribution ordonnée des cations Mn^{3+} et Mn^{4+} . Dans cette paire de feuillets, les rangées de Mn^{3+} et Mn^{4+} des deux feuillets coïncident en projection sur le plan ab . Pour l'arrangement des rangées de Mn^{4+} et Mn^{3+} Figure 8.23a, le nombre de Mn^{3+} liés à des paires d'atomes d'oxygène superposés varie entre 2 et 4. La sous-saturation correspondante est représentée par des disques blancs (2) et noir & blanc (4), respectivement.

La superposition des rangées riches en Mn^{3+} des feuillets adjacents conduit à une concentration relativement élevée d'atomes d'oxygène O_{feuillet} fortement sous-saturés (Figure 8.21b). D'autre part, nous pouvons supposer que les cations occupent préférentiellement les cavités prismatiques au voisinage immédiat de ces sites O_{feuillet} fortement sous-saturés (sites 1, 2 et 3 –Figure 8.21b). De plus, ces cations K^+ devraient être préférentiellement déplacés du centre de ces prismes vers les faces pour lesquelles la sous-saturation totale des $O_{\text{feuillets}}$ est maximale : sites 1 et 2 (sous-saturation 8 et 6, respectivement- Figure 8.21b et c).

Lorsque les rangées de Mn^{3+} de deux feuillets successifs sont décalées les unes par rapport aux autres de $(a + b)/2$ (Figure 8.21d), les rangées de cations Mn^{3+} d'un des feuillets se superposent alors, en projection sur le plan ab , avec une rangée de cations Mn^{4+} du feuillet précédent (Figure 8.21d) et les atomes d'oxygène sous-saturés (degré variant entre 1 et 3) sont répartis de façon plus homogène de part et d'autre de l'espace interfoliaire. Si l'on considère maintenant les sites les plus probables pour les cations interfoliaires, nous constatons que toutes les cavités prismatiques partagent leurs sommets des $O_{\text{feuillets}}$ sous-saturés. Il est difficile d'estimer même semi-quantitativement, la probabilité d'occurrence de chacun des sites. Toutefois, nous pouvons donc supposer que les cations K^+ sont localisés à proximités

des faces présentant un degré de sous-saturation maximal, et occupent donc préférentiellement les sites 1 (sous-saturation 6).

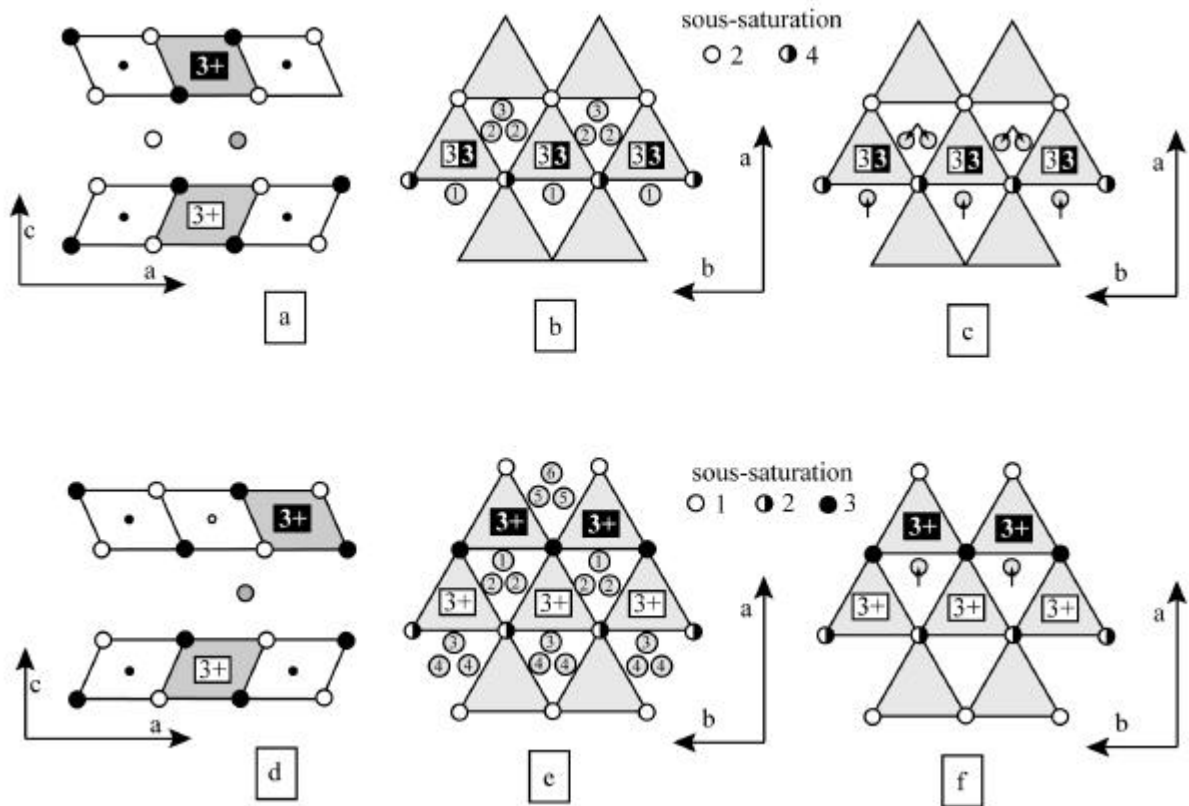


Figure 8.21 : Distribution d'un feuillet à l'autre des rangées riches en cations Mn^{3+} . (a, b, c) les rangées Mn^{3+} coïncident en projection sur le plan ab des feuillets, (d, e, f) les rangées sont décalées de $(a+b)/2$.

Rappelons que les disques noirs et blancs pour les projections selon b (a et d) représentent les atomes d'oxygène en $y = 0$ et $y = \pm 1/2$, respectivement, tandis que pour les projections dans le plan ab (b, c, e et f), les disques blancs, noir & blanc, et noirs représentent le degré de sous-saturation de ces atomes d'oxygène.

Dans les deux cas, les atomes d'oxygène sous-saturés sont disposés linéairement le long de l'axe b et alternent le long de l'axe a selon la période $A = 3a$. Afin de fournir les conditions optimales pour une compensation locale de la charge négative des $\text{O}_{\text{feuille}}$, les cations K^+ interfoliaires sont eux aussi arrangés linéairement le long des axes a et b dans les sites prismatiques voisins des oxygènes les plus sous-saturés, et décalés vers les faces présentant la sous-saturation maximale.

8.8.2. Description de la surstructure $A = 3a$, $B = b$ (XRD) : modèle à quatre feuillets

D'après le diffractogramme X, la birnessite KBi-1000 présente une surstructure $A = 3a = 15.465 \text{ \AA}$, $B = b = 2.845 \text{ \AA}$, $C = c = 2c' = 14.088 \text{ \AA}$, $a = b = g = 90^\circ$. Notre objectif est d'élaborer un modèle permettant d'expliquer la distribution des cations interfoliaires K^+ déterminées par l'analyse des réflexions de surstructures du diffractogramme X (Figure 8.15a).

Le modèle le plus simple est basé sur un empilement pour lequel les feuillets sont Figure 8.21a. La périodicité le long de l'axe c a doublé, passant de deux à quatre feuillets. Considérons maintenant séparément la répartition des charges foliaires et interfoliaires associées pour chacun des interfeuillets successifs.

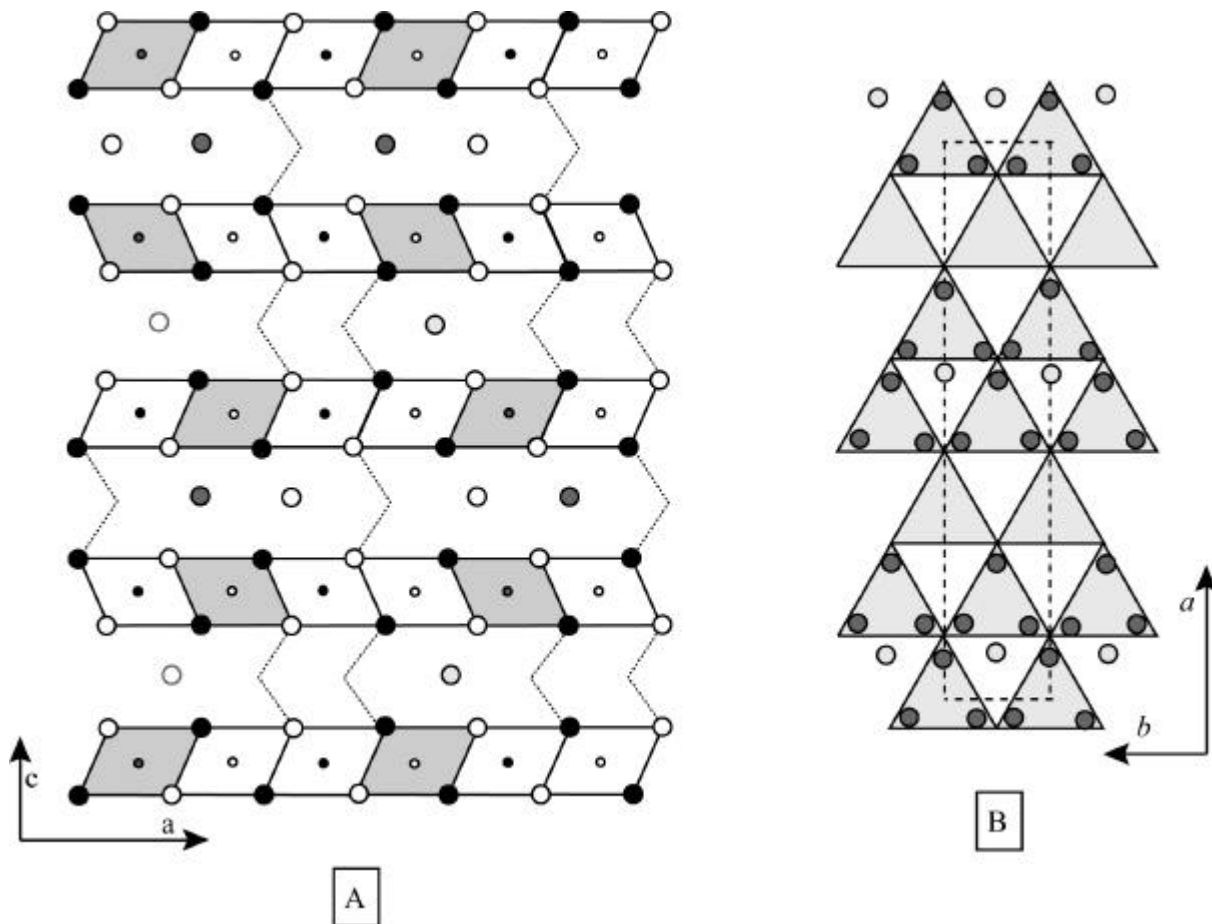


Figure 8.22 : modèle à 4 feuillets. (a) projection selon l'axe b , (b) projection de quatre interfeuillets successifs dans le plan ab des feuillets. Pour plus de clarté, seuls les réseaux d'atomes d'oxygène définissant le premier espace interfoliaire a été représenté.

La Figure 8.23a montre l'espace interfoliaire pour une paire de feuillets lorsque les rangées de cations Mn^{3+} du feuillet supérieur sont décalées de $(a + b)/2$ (ou $-A/3$) par rapport à celles du feuillet inférieur. Pour l'arrangement des rangées de Mn^{4+} et Mn^{3+} Figure 8.23a, le nombre de Mn^{3+} liés à des paires d'atomes d'oxygène superposés varie de 1 à 3. La sous-saturation correspondante est représentée par des disques blancs, noir&blanc et noirs, respectivement.

La deuxième étape a consisté à répartir les $3 \times 0.32 = 0.96$ cations K^+ (par interfeuillet). Cependant, les cations compensateurs K^+ afin de fournir les conditions optimales pour une compensation locale de la charge négative des atomes d'oxygène. Nous avons vu précédemment que dans ce cas les cations K^+ devaient occuper avec la plus grande probabilité les sites 1 localisés en projection sur le plan ab entre les deux rangées riches en Mn^{3+} , et déplacés vers les faces parallèles à l'axe b .

Supposons maintenant que dans l'interfeuillet suivant, les rangées riches en cations Mn^{3+} des second et troisième feuillets coïncident en projection sur le plan ab (Figure 8.23b). Notons qu'en raison de la rotation des feuillets de 180° autour de l'axe c , les positions des cations K^+ dans le deuxième interfeuillet sont décalées par rapport à celles du premier de $-a/3$ le long de l'axe a . D'après les critères énoncés plus haut, seuls deux sites sont envisageables pour les cations K^+ interfoliaires.

Dans le troisième espace interfoliaire de la structure KBi-1000, les rangées de Mn^{3+} du 4^{ème} feuillet sont décalées par rapport à celles du 3^{ème} feuillet de $-(a + b)/2 = +A/3$. Comme le montre la Figure 8.23c, l'arrangement mutuel des atomes d'oxygène sous-saturés dans ce feuillet est identique à celui du 1^{er} interfeuillet, et la répartition des K^+ est identique.

En revanche, le 4^{ème} interfeuillet n'est pas totalement identique au second. Cependant, comme dans ce dernier, la superposition des rangées de Mn^{3+} induit une concentration élevée de d'atomes d'oxygène sous-saturés appartenant aux feuillets adjacents arrangés linéairement le long de l'axe b . Les 3 sites possibles pour les cations K^+ interfoliaires, déplacés vers ces atomes les plus sous-saturés sont représentés sur la Figure 8.23d.

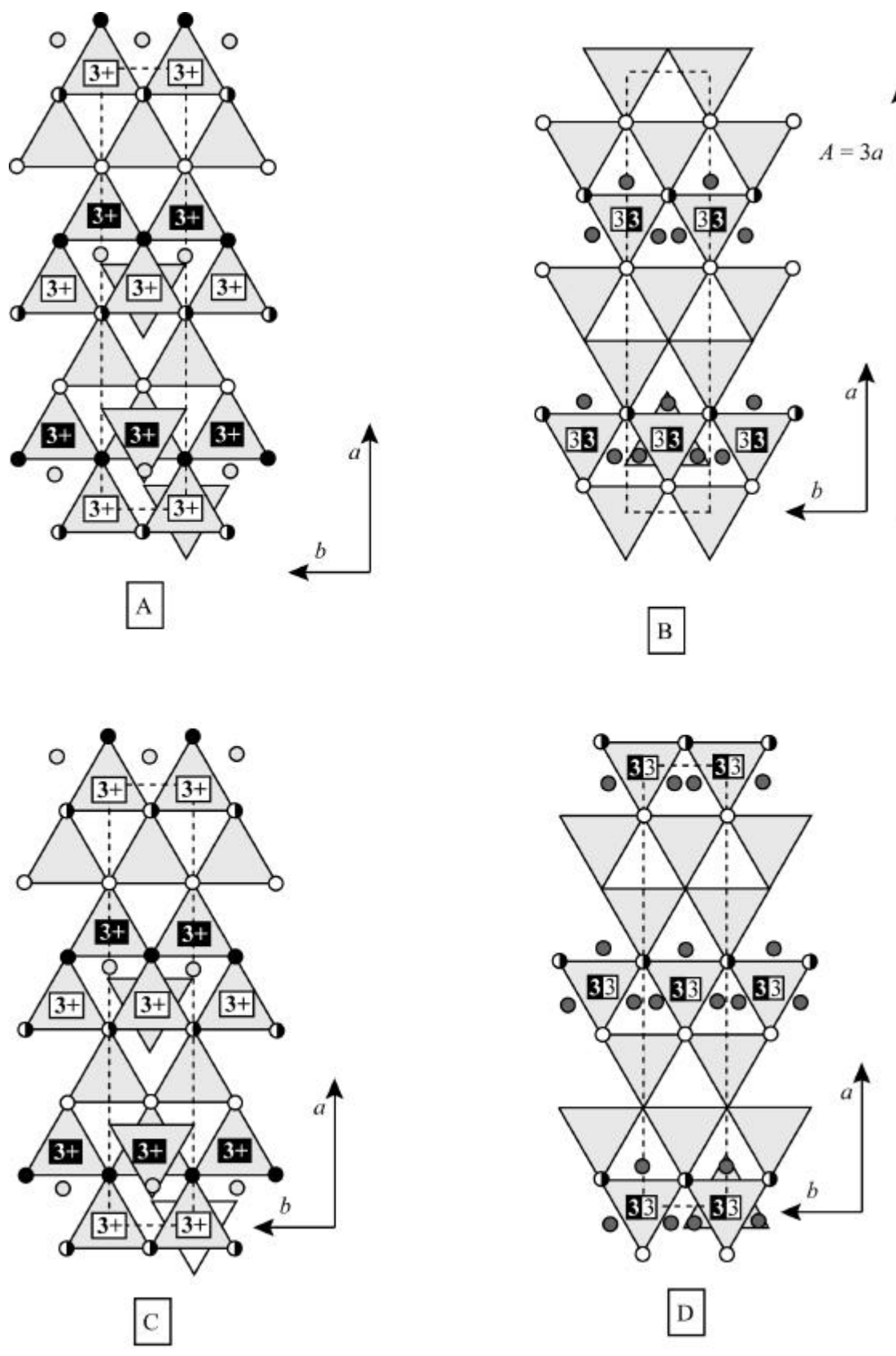


Figure 8.23 : Les différents interfeuillets de KBi-1000 (maille $A = 3a, B = b, C = 2c = 4c'$). Les disques blancs, noir&blanc, et noirs représentent une sous-saturation respectivement faible, moyenne et très forte.

La comparaison des distributions des cations K^+ dans quatre interfeuillets successifs (Figure 8.22a) décrits ci-dessus montre que dans les 1^{er} et 3^{ème} interfeuillets, les sites probables déterminés pour K^+ coïncident en projection sur le plan ab , tandis que les sites K^+ dans les 2nd et 4^{ème} espaces interfoliaires sont décalés les uns par rapport aux autres de $(a + b)/2$.

Ce modèle de répartition des rangées riches en Mn^{3+} dans l'empilement de feuillets (Figure 8.22a) conduit à des positions des cations K^+ de la surstructure qui, en projection sur le plan ab (Figure 8.22b), coïncident avec la distribution moyenne de cations interfoliaires déterminée par XRD pour la maille de surstructure avec $A = 3a$, $B = b$, $g = 90^\circ$ (Figure 8.15c). La principale différence est que les sites déterminés par XRD pour le second interfeuillet devraient être divisés en deux séries de sites correspondant aux 2nd et 4^{ème} espaces interfoliaires. Ceci signifie que la surstructure réelle a une périodicité à quatre feuillets le long de l'axe c (perpendiculaire aux feuillets), avec $A = 3a$, $B = b$, $C = 4c'$, $a = b = g = 90^\circ$.

Remarque : l'introduction d'un modèle à quatre feuillets induit l'existence de réflexions de surstructures supplémentaires, puisque la distribution des cations K^+ dans les interfeuillets 2 et 4 n'est plus équivalente, contrairement à ce que nous avons considéré au § 8.6.2. Celles-ci sont cependant d'intensité relativement faible, comme le démontre les résultats préliminaires. D'autre part, si l'on considère également l'allongement, ignoré jusque là, des octaèdres Mn^{3+} par rapport aux octaèdres Mn^{4+} , on devrait atténuer les effets de diffraction dus à la périodicité additionnelle selon c ($= 4c$) en renforçant ceux associés à la périodicité $A = 3a$.

Les résultats préliminaires sont particulièrement encourageant et tendent à valider le modèle à quatre feuillets décrit ci-dessus.

8.8.3. Surstructure de KBi-1000 (SAED : $A = 3a$, $B = 3b$)

D'après les clichés de diffraction des électrons (SAED), les microcristaux de la birnessite KBi-1000 ont une maille de surstructure avec $A = 3a = 15.465 \text{ \AA}$, $B = 3b = 8.538 \text{ \AA}$, $g = 90^\circ$, et un arrangement mutuel des cations compensateurs K^+ différents dans les interfeuillets pairs et impairs (Table 8.10). Comme dans la diffraction des rayons X, il

convient de trouver un modèle pour KBi-1000 ayant, en projection sur le plan ab , une distribution de positions pour K^+ identique à celle de la Figure 8.18b.

Considérons tout d'abord la composition réelle en cations Mn hétérovalents dans KBi-1000 ($Mn^{4+} : Mn^{3+} = 0.75 : 0.25$). En supposant une distribution ordonnée de rangées de cations Mn^{4+} et de rangées riches en cations Mn^{3+} le long de l'axe a , la composition cationique des rangées riches en Mn^{3+} devrait être également $Mn^{3+} : Mn^{4+} = 0.75 : 0.25$. Si la périodicité de la surstructure le long de l'axe b est liée à une distribution ordonnée des cations Mn hétérovalents dans ces rangées riches en cations Mn^{3+} , alors leur arrangement selon l'axe b serait représenté selon la séquence $..-Mn^{3+}-Mn^{3+}-(0.75Mn^{4+}, 0.25Mn^{3+})-Mn^{3+}-..$. Cependant, pour plus de simplicité, nous considérerons que les cations hétérovalents sont arrangés selon l'axe b comme $..-Mn^{3+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}-..$.

L'espace interfoliaire défini par la première paire de feuillets est représenté sur la Figure 8.24a. Comme précédemment, les rangées riches en cations Mn^{3+} du feuillet supérieur sont décalées de $(a + B)/2 = -A/3$ par rapport à celles du feuillet inférieur le long de l'axe A , de manière à ce que les rangées riches en cations Mn^{3+} d'un des feuillets coïncident en projection sur le plan ab avec les rangées de cations Mn^{4+} de l'autre feuillet, et que les séquences $..-Mn^{4+}-Mn^{3+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}-..$ soient décalées. Un tel arrangement des cations Mn hétérovalents fournit une distribution plus homogène des charges cationiques.

Les trois sites possibles pour K^+ doivent être occupés avec la même probabilité car ils sont liés à des atomes d'oxygènes ayant des degrés de sous-saturation similaires (disques noir & blanc). Dans ce type d'interfeuillet, Les charges compensatrices sont donc concentrées dans des rangées parallèles à l'axe b .

Dans le second interfeuillet de la surstructure, les rangées Mn^{3+} des feuillets adjacents sont superposées en projection sur le plan ab , mais les séquences $..-Mn^{4+}-Mn^{3+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}-..$ des feuillets adjacents sont décalées le long de l'axe b de $b = B/3$ (Figure 8.24b (Quatre positions possibles marquées par les nombres 1, 2, 3 et 4, sont placés près des atomes d'oxygène les plus sous-saturés.

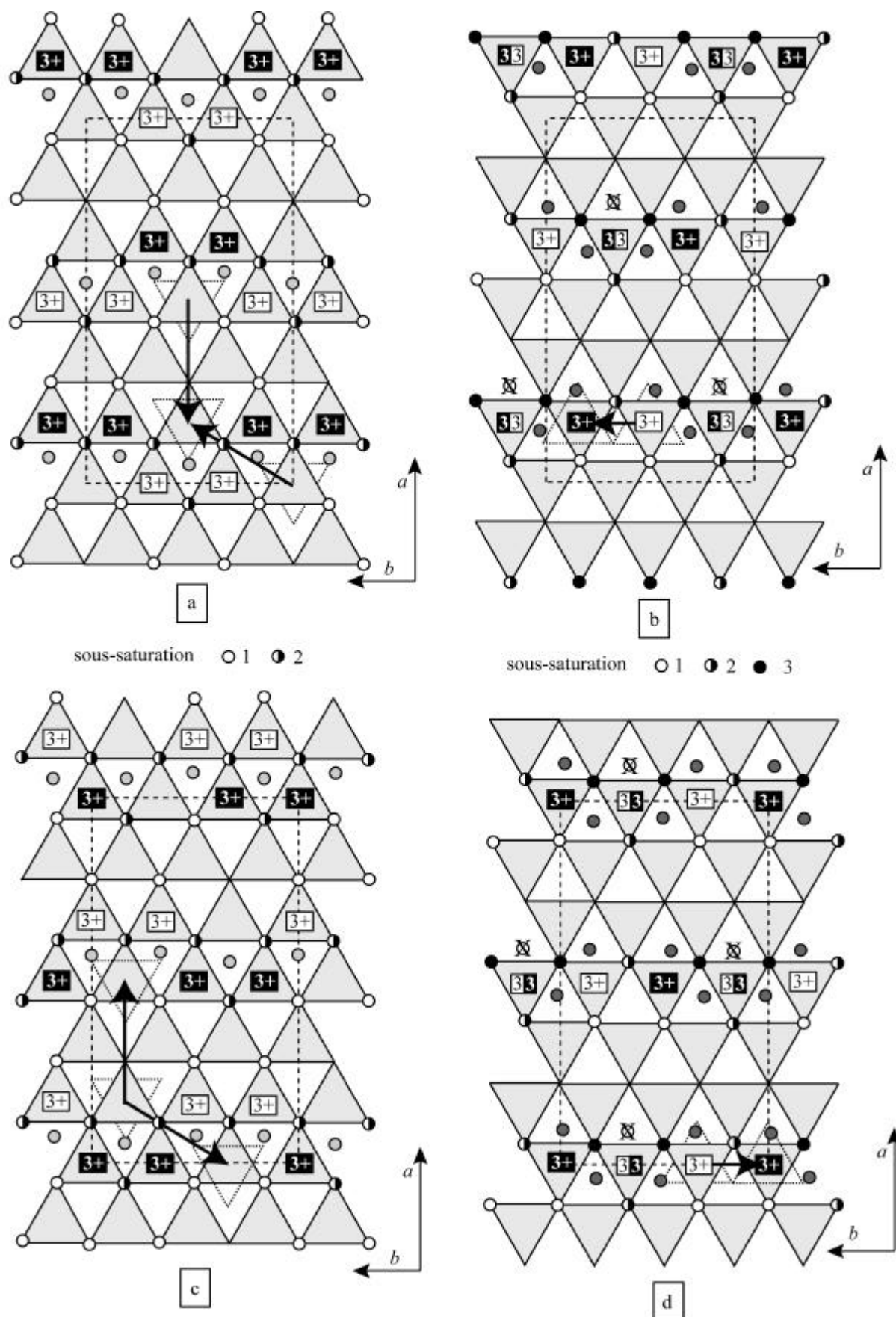


Figure 8.24 : Distribution des cations K^+ dans les interfeuillets successifs du modèle de surstructure $A = 3a, B = 3b$ et $C = 2c = 4c'$.

Dans le troisième espace interfoliaire, les rangées riches en cations Mn^{3+} des feuillets successifs sont décalées de $-A/6$ et $-B/6$ le long des axes A et B (Figure 8.24c), tandis que les rangées riches en cations Mn^{3+} des feuillets adjacents formant le 4^{ième} interfeuillelet coïncident en projection sur le plan ab (Figure 8.24d). Les Figure 8.24a et Figure 8.24c montrent, qu'en projection sur le plan ab , les cations K^+ sont distribués de façon identique dans les 1^{er} et 3^{ème} espaces interfoliaires.

Une telle distribution pourrait s'expliquer par la compétition de deux effets différents. Un empilement tel que les rangées riches en Mn^{3+} sont décalées de $\pm A/3$ d'un feuillet à l'autre conduit à une distribution plus homogène en projection sur le plan ab . Cependant, la répartition des cations interfoliaires K^+ fournit une meilleure compensation du déficit de charge local du feuillet lorsque ceux-ci sont empilés selon un mode orthogonal.

La Figure 8.25 représente, en projection sur le plan ab , l'ensemble des sites des cations K^+ de quatre espaces interfoliaires successifs selon le modèle d'empilement que l'on vient de décrire.

Si les sites déterminés à partir du cliché de diffraction des électrons sont séparés en 3 groupes distingués par différentes couleurs (Figure 8.18b), alors nous pouvons noter que les disques blancs de la Figure 8.18 correspondent aux sites du potassium dans les 1^{er} et 3^{ème} interfeuillets, et les cercles gris foncés aux sites du potassium dans les 2nd et 4^{ème} interfeuillelet de notre modèle (Figure 8.24 et Figure 8.25). Donc la surstructure à quatre feuillets avec une distribution ordonnée des cations Mn^{3+} des feuillets et $A = 3a$, $B = 3b$, au niveau qualitatif, correspond au modèle structural déduit des données SAED.

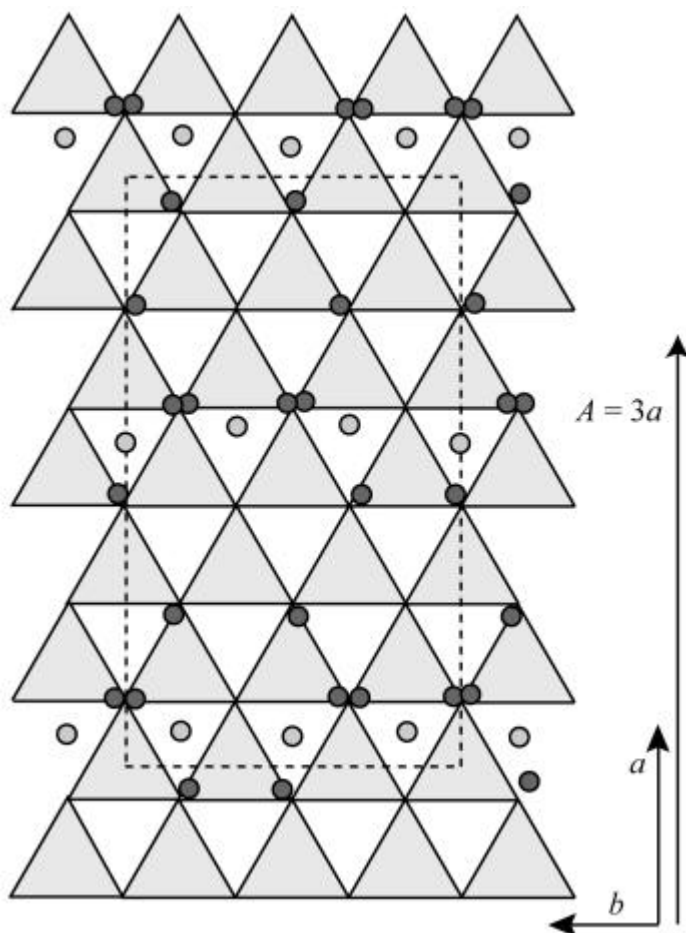


Figure 8.25 : Modèle à 4 feuillets empilés selon le schéma de la figure 8.25a. Projection de quatre interfeuillets successifs dans le plan ab des feuillets. Pour plus de clarté, seuls les réseaux d'atomes d'oxygène définissant le premier espace interfoliaire a été représenté.

8.9. Bilan : Ce qu'il faut retenir...

Deux échantillons de birnessite synthétisés par pyrolyse du permanganate à 800°C et 1000°C ont été étudiés. Nous avons vu que leur structure était thermodépendante.

Lorsque la pyrolyse est réalisée à 800°C, la structure de la birnessite KBi-800 peut être décrite dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$: la symétrie du feuillet est hexagonale (polytype $2H$, $a = b = 2.845 \text{ \AA}$, $c = 14.235 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). La distance moyenne Mn-O, courte (1.92 \AA), indique l'absence de cations Mn^{3+} dans les feuillets. Le déficit de charge du feuillet est alors dû à la présence de lacunes (12%) au-dessus/dessous desquelles ont migré 0.08 cations Mn^{3+} . De plus, l'absence de surstructure montre que ces lacunes sont distribuées de façon aléatoire dans les feuillets. Ce modèle structural a par ailleurs été

confirmé par une étude par micro-diffraction sur monocristal micrométrique, réalisée à l'ESRF (ligneID13).

Lorsque la pyrolyse est effectuée à 1000°C, la variété de birnessite synthétisée cristallise dans le groupe d'espace $Ccmm$ ($a = 5.155 \text{ \AA}$, $b = 2.845 \text{ \AA}$, $c = 14.088 \text{ \AA}$, $a = b = \gamma = 90^\circ$). C'est un polytype $2O$, dont les feuillets présentent une symétrie orthogonale : $a/b = \sqrt{3.28}$. La distorsion des feuillets résulte de la présence dans les feuillets de cations Mn^{3+} dont les octaèdres sont allongés par effet Jahn-Teller impliquant une distance Mn-O moyenne élevée (1.97 Å). La distribution des distances Mn-O (deux distances Mn-O longues 2.03 Å, et quatre courtes 1.94 Å) implique une orientation azimutale unique des octaèdres Mn^{3+} qui engendre la perte de la symétrie hexagonale du feuillet, comme cela a été décrit précédemment pour NaBi (Drits et al., 1997a; Lanson et al., 2002a). Notons qu'à 350°C, la symétrie redevient hexagonale, avec une diminution du paramètre de maille a et une augmentation du paramètre b , du fait du désordre orientationnel total des octaèdres Mn^{3+} . Cette modification est totalement réversible. La proportion $Mn^{3+}/Mn = 1/4$ calculée à partir des distances Mn-O est en accord avec les analyses chimiques.

La présence d'une surstructure $A = 3a$, $B = 3b$, $C = c$ (décrite dans le groupe d'espace Cm) indique une distribution ordonnée de ces cations Mn^{3+} en rangées riches en Mn^{3+} , selon une alternance des rangées $..-Mn^{3+}-Mn^{4+}-Mn^{4+}-Mn^{3+}-..$, avec une élongation systématique des octaèdres Mn^{3+} selon l'axe a . Cette répartition périodique du déficit de charge foliaire induit une distribution ordonnées des cations interfoliaires K^+ associés qui a pu être décrite selon un modèle d'empilement à quatre feuillet caractérisée par des interfeuillets successifs différents.

L'ensemble des résultats de ce chapitre font l'objet de deux articles :

- “*Structure of synthetic K-rich birnessites obtained by high-temperature decomposition of $KMnO_4$. I. Structure of a two layer polytype from a 800°C experiment*”. – Gaillot, A.-C.; Drits, V.A.; Lanson, B.; Manceau, A.; Flot, D et Burghammer, M. et
- “*Structure of synthetic K-rich birnessites obtained by high-temperature decomposition of $KMnO_4$. II. Sub- and super-structures of a two layer polytype from 1000°C experiment*”. Gaillot, A.-C.; Drits, V.A.; Lanson, B. et Manceau, A.

qui seront soumis pour publication dans la revue « American Mineralogist »

CHAPITRE 9. Birnessite haute-température : étude des hétérogénéités structurales

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la décomposition thermique de KMnO_4 à 800°C et 1000°C donnait lieu à des variations chimiques et structurales significatives des birnessites KBi obtenues. En particulier, les structures des birnessites KBi-800 et KBi-1000 possédaient des mailles de structure différentes, ainsi qu'une origine de la charge foliaire différente et des distributions de cations de manganèse hétérovalents contrastées. Cependant, ces deux échantillons présentaient une haute perfection structurale, et ne contenaient pas (KBi-1000) ou peu (KBi-800) de fautes d'empilement.

Ce chapitre est consacré à l'étude des hétérogénéités chimiques et structurales qui peuvent être présentes pour les KBi haute-température, et des facteurs responsables de leur apparition. Un nouveau type d'hétérogénéités structurales ainsi que la méthodologie utilisée pour révéler ce type d'imperfections seront décrits.

9.1. Les échantillons : influence des conditions de synthèse

Selon les conditions chimiques lors de la synthèse, différents types d'hétérogénéités physico-chimiques et structurales peuvent en effet être obtenus. La température de la pyrolyse lors de la synthèse est bien entendu le paramètre essentiel contrôlant la structure, mais également la forme du creuset porcelaine et la quantité de matière utilisée.

9.1.1. *Variations selon la température de synthèse*

Les échantillons de birnessite potassique KBi étudiés dans ce chapitre ont été synthétisés selon le protocole de Kim (§ 2.1.2.4) en utilisant un creuset de porcelaine classique de forme creuse.

Les diffractogrammes des rayons X sur poudre des échantillons de birnessite potassique KBi synthétisés entre 600°C et 1000°C diffèrent les uns des autres par le nombre

de raies de diffraction présentes et leurs positions respectives, leurs largeurs à mi-hauteur, et leurs intensités (Figure 9.1).

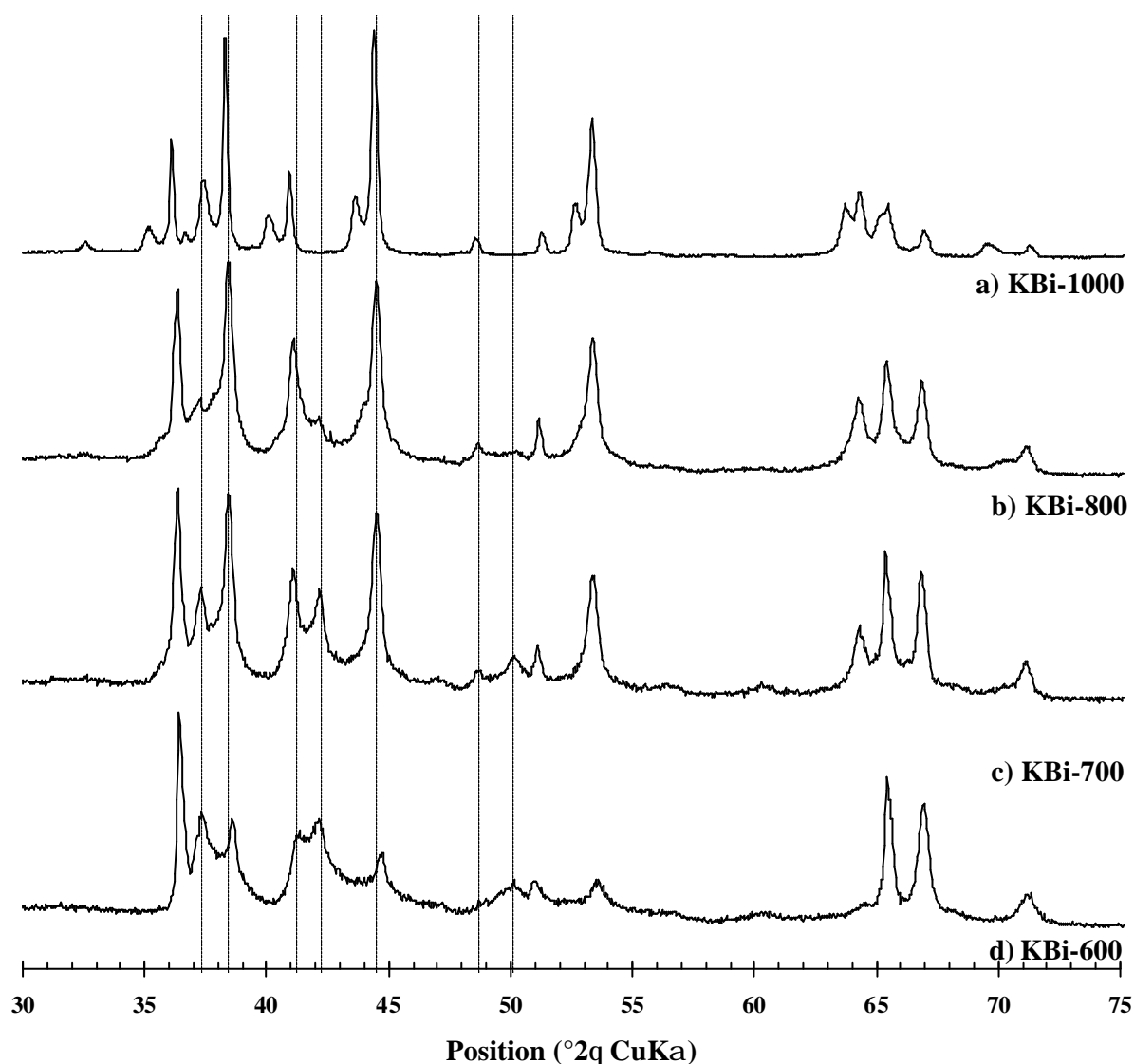


Figure 9.1 : Comparaison des diffractogrammes X dans la région 30°-75° 2 θ des birnessites potassiques hétérogènes synthétisées entre 600° et 1000°C. (a) KBi-1000, (b) KBi-800, (c) KBi-700, (d) KBi-600

9.1.2. *Forme du creuset et quantité de matière*

La comparaison des diffractogrammes de KBi-800 et KBi-1000 discutés au chapitre précédent (Figure 8.3) avec ceux de la Figure 9.1 montre que ces derniers sont moins bien cristallisés au premier abord : les réflexions sont plus larges, et le rapport signal/bruit est nettement moins bon pour les deux échantillons. De plus, nous pouvons également observer un élargissement anisotrope des réflexions de faible intensité d'indice 20 ℓ de KBi-1000-het,

accompagné d'une modification du rapport d'intensité $20\ell/11\ell$ par rapport à celui que l'on peut observer pour l'échantillon étudié au chapitre précédent (Figure 9.2). Nous pouvons noter enfin la présence de maxima d'intensité additionnels dans le diffractogramme de KBi-800. Ces deux échantillons sont donc clairement hétérogènes.

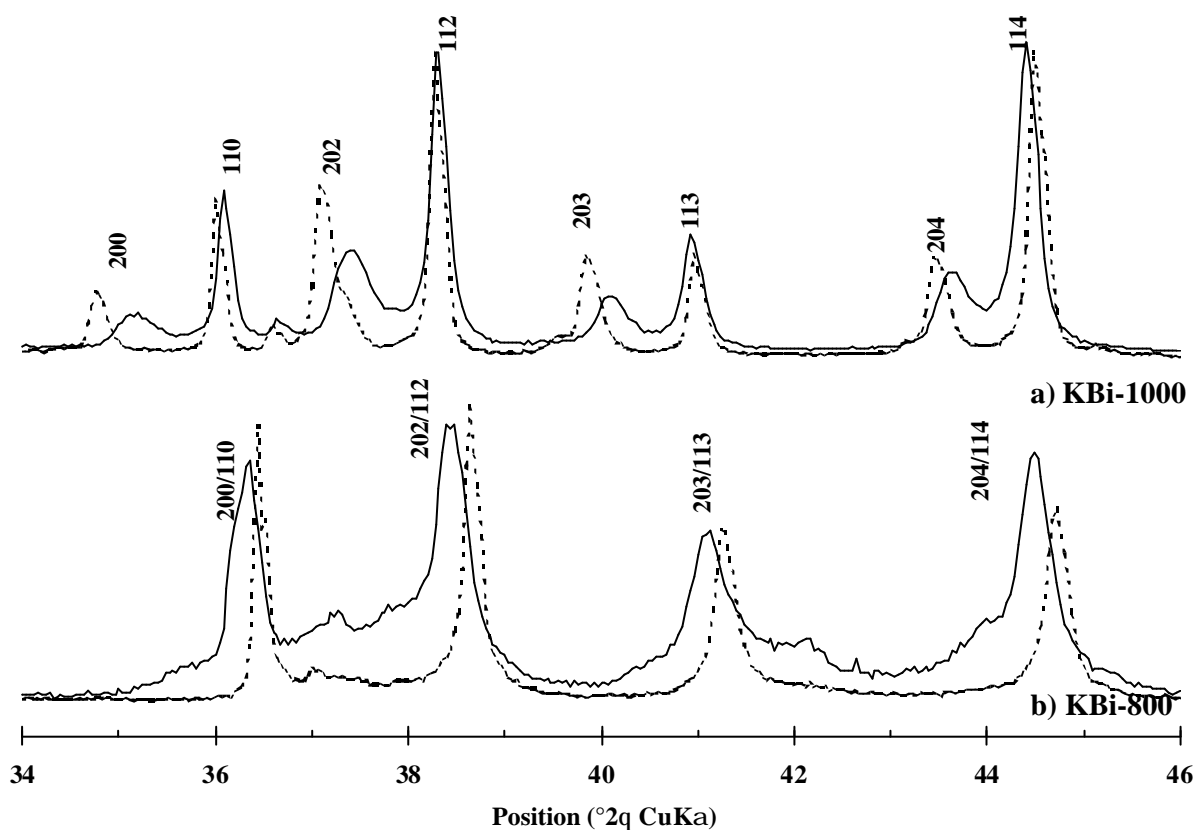


Figure 9.2 : Comparaison des diffractogrammes homogènes (pointillés) et hétérogènes (trait continu) de (a) KBi-1000 et (b) KBi-800

Dans ce chapitre nous allons donc nous attarder sur la structure cristallographique de ces échantillons hétérogènes synthétisés à 700°C, 800°C et 1000°C. Afin de distinguer, lorsque cela s'avèrera nécessaire, ces échantillons KBi-800-het et KBi-1000-het de leurs homologues homogènes décrits au chapitre précédent, ces derniers seront dorénavant notés KBi-800-hom et KBi-1000-hom.

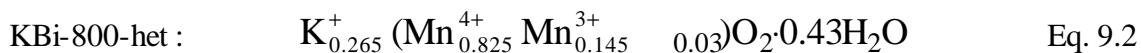
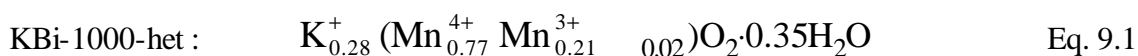
9.1.3. Caractérisation chimique des échantillons étudiés

Les échantillons KBi-700-het, KBi-800-het et KBi-1000-het étant hétérogènes, il est impossible d'établir une formule structurale précise à partir des analyses chimiques.

Cependant, afin de déterminer la composition cationique de la maille élémentaire de chacun des échantillons, nous avons tout de même calculé une formule structurale moyenne.

Les analyses chimiques ont fourni des rapports atomiques K/Mn de 0.274 et 0.275 pour KBi-800-het et KBi-1000-het, respectivement, et des degrés d'oxydation moyens du manganèse de 3.85 et 3.78 (Table 9.1). La quantité d'eau interfoliaire a été évaluée à partir des courbes ATD-TG, en supposant que l'évaporation de cette eau avait lieu vers et°C pour KBi-800 et KBi-1000, respectivement (courbes ATD-TG données dans l'annexe A2).

Les formules structurales déduites de ces analyses sont :



La principale différence entre ces échantillons est la quantité de cations Mn^{3+} , beaucoup plus faible dans les feuillets de KBi-800-het (0.145 vs. 0.210). Les analyses chimiques n'ont pas été effectuées pour KBi-700.

	KBi-700	KBi-800	KBi-1000
Perte de poids (eau structurale)		7.45 %	7.34 %
Perte de poids (hydroxyls OH)		1.56 %	2.48 % ?
Rapport atomique K/Mn	0.258	0.274	0.271
Degré d'oxydation moyen du manganèse		3.85	3.78

Note: Les rapports atomiques K/Mn ont été déterminés par ICP, les pertes de poids correspondent au deux premiers pics endothermiques des courbes d'ATD.

Table 9.1 : Paramètres chimiques des échantillons hétérogènes KBi synthétisés à 700°C, 800°C et 1000°C

9.2. Etude des hétérogénéités structurales à 1000°C

9.2.1. *Indexation – identification des différentes phases*

Dans la région 34-56°, le diffractogramme de rayons X de la birnessite KBi-1000-het (Figure 9.3) montre deux séries de réflexions non-basales, dont l'indexation simultanée peut être réalisée dans une maille orthogonale à deux feuillets (polytype 2O), avec $a = 5.087 \text{ \AA}$, $b = 2.847 \text{ \AA}$, $c = 14.242 \text{ \AA}$, $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{g} = 90^\circ$ ($a > b\sqrt{3}$ – table ... annexe D). Dans cette maille,

les réflexions faibles et intenses ont pour indices 20ℓ et 11ℓ respectivement. Il est intéressant de noter que les paramètres de maille de KBi-1000-het sont très proches de ceux déterminés pour la birnessite homogène KBi-1000-R. De plus, le diffractogramme contient également quelques réflexions de surstructure visibles dans la région angulaire 5° - 30° 2θ , similaires à celles de KBi-1000-R, et que nous ne décrivons pas dans ce chapitre.

Cependant, dans les diffractogrammes de KBi-1000 et KBi-1000-R, les rapports d'intensité des réflexions 20ℓ et 11ℓ pour chaque valeur de ℓ sont plus faibles pour le KBi-1000-hom (Figure 9.2a). Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que l'échantillon de KBi-1000 est un mélange physique du polytype $2O$ avec un polytype $2H$ défini par $a = 4.971 \text{ \AA}$, $b = 2.870 \text{ \AA}$, $c = 14.242 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ($a = b\sqrt{3}$) (table ... annexe C). Cette hypothèse ne semble pas en complet accord avec la distribution des réflexions 31ℓ et 02ℓ : la phase $2H$ devrait en effet contenir un maximum $310,020$ avec $d = 1.435 \text{ \AA}$ ($2\theta = 64.92^\circ$) qui n'est pas vraiment observé. Cependant la présence d'une petite proportion de phase $2H$ est plausible, car le maximum à $d = 1.430 \text{ \AA}$ ($2\theta = 65.20^\circ$) est large et très mal résolu, et peut être considéré comme le résultat de la superposition partielle des réflexions $310,020$ de la phase $2H$ ($d = 1.435 \text{ \AA}$, $2\theta = 64.92^\circ$) et de la réflexion 312 de la phase $2O$ ($d = 1.428 \text{ \AA}$, $2\theta = 65.30^\circ$) (Figure 9.3, table ... annexe C).

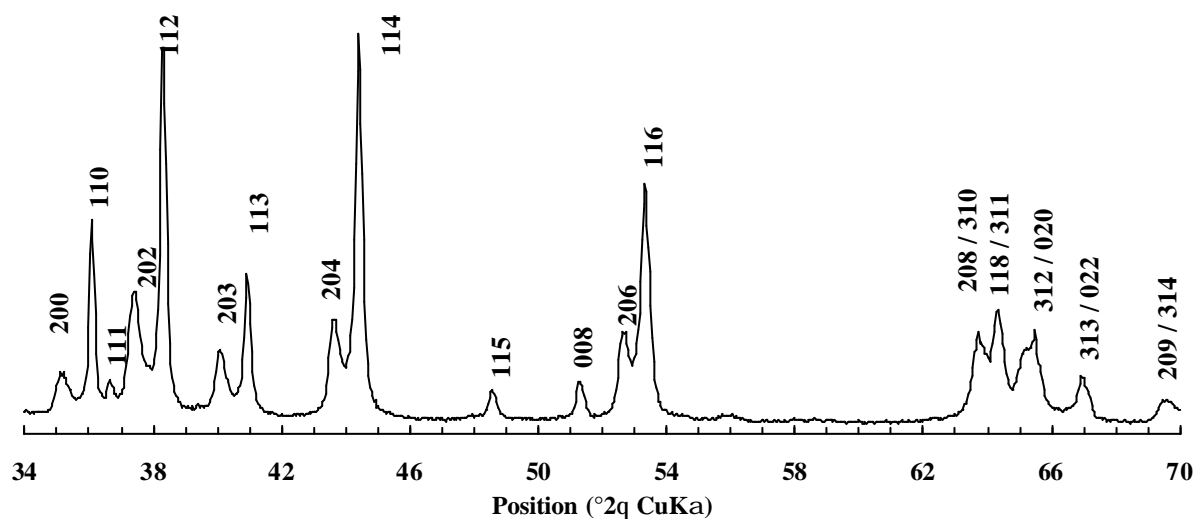


Figure 9.3 : Indexation du diffractogramme X de KBi-1000 hétérogène

Polytype	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Symétrie du feuillet	<i>a/b</i>
2 <i>O</i>	5.087 Å	2.847 Å	14.242 Å	$a > b\sqrt{3}$	1.787
2 <i>H</i>	4.971 Å	2.870 Å	14.242 Å	$a = b\sqrt{3}$	1.732
2 <i>O</i> homogène	5.155 Å	2.846 Å	14.088 Å	$a > b\sqrt{3}$	1.811

**Table 9.2 : Paramètres de maille de la birnessite KBi-1000 en termes de polytypes 2*H* et 2*O*.
 $a = b = c = 90^\circ$. Comparaison avec les paramètres de maille de KBi-1000-hom (chapitre 8, table2)**

9.2.2. Simulation du diffractogramme X de KBi-1000

9.2.2.1. Choix du programme de simulation

La différence de largeur à mi-hauteur des réflexions 20ℓ et 11ℓ suggère, Figure 9.3, la présence de défauts structuraux dans la structure de KBi-1000. Son diffractogramme X a donc été calculé avec le programme POWDINT développé pour l'étude des minéraux défectueux, afin de permettre de déterminer la source des hétérogénéités structurales responsable de l'élargissement observé des réflexions 20ℓ.

9.2.2.2. Modèle structural en terme d'un polytype 2*O*

Le modèle structural considéré est identique à celui utilisé initialement pour l'étude de la birnessite KBi synthétisée à 1000°C dans des conditions homogènes (chapitre 8, §8.5.3).

La structure de KBi-1000 possède une périodicité à deux feuillets due à la rotation des feuillets successifs, de 180° autour de l'axe *c* (Kim et al. 1999). L'épaisseur du feuillet est fixée à 2.0 Å [Post, 1990 #214; Lanson, 2000a #292; Lanson, 2001a #407], le manganèse est au centre des octaèdres MnO₆ du feuillet, et les oxygènes sont déplacés selon l'axe *a* par rapport à la position idéale de l'empilement anionique compact (0.341 *a* Vs 0.333 *a* – Table 9.3). Comme dans le chapitre précédent, les cations K⁺ ont été placés en coordination prismatique dans trois sites équivalents déplacés du centre du prisme vers chacune de ses faces. Les molécules d'eau sont localisées au centre de l'espace interfoliaire et forment des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène situés de part et d'autre de l'espace interfoliaire.

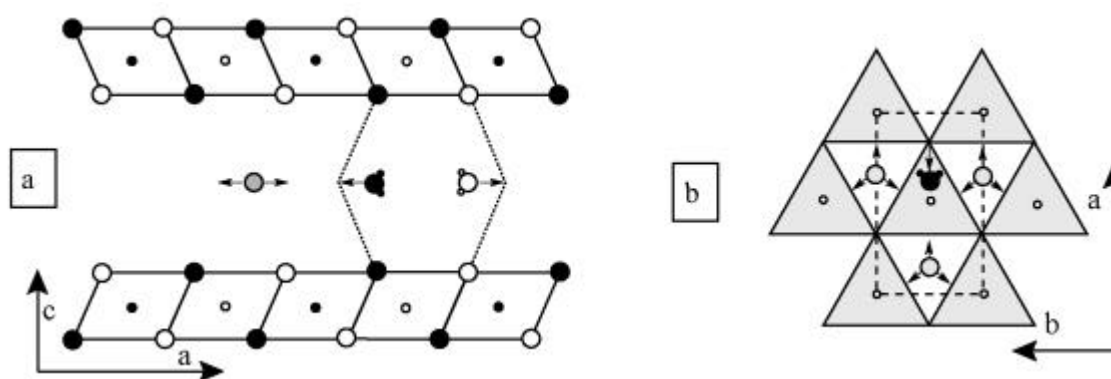


Figure 9.4 : Modèle structural des feuillets de KBi-1000-het

	KBi- 1000 polytype 2O				KBi- 1000 polytype 2H			
	x	y	z(Å)	Occ.	x	y	z(Å)	Occ.
Mn _{feuille}	0	0	0	1.0	0	0	0	1.0
O _{feuille}	0.340	0	1.000	2.0	0.333	0	1.000	2.0
K	-0.250	0	3.556	0.10	-0.250	0	3.556	0.10
K	0.125	±0.375	3.556	0.20	0.125	±0.375	3.556	0.20
H ₂ O	-0.110	0	3.356	0.45	-0.110	0	3.356	0.45
W _R	0.06			CSD (Å)	800			
σ _x	0.03			Nmoy et Nmax	20-60			

Table 9.3 : Positions atomiques et taux d'occupation des sites correspondant au modèle structural de l'échantillon KBi-1000 : phases 2O et 2H.

		KBi-1000-2O	KBi-1000-2H
Hauteur du feuillet Mn		2.000	2.000
Mn _{feuille} -Mn _{feuille}	courte	2.846 x1	
	longue	2.919 x2	
	moyenne	2.895	1.920 x6
Mn _{feuille} -O _{feuille}	courte	1.919 x4	
	longue	2.000 x2	
	moyenne	1.946	1.920
Hauteur de l'interfeuille		5.121	5.121
K _{interfeuille} -O _{feuille} réelle	courte	2.968	3.120
	longue	3.308 x2	2.685 x2
	moyenne	3.081	2.830
K _{interfeuille} -H ₂ O _{interfeuille}		3.263-3.386	3.181-3.323
O _{feuille} -H ₂ O _{interfeuille}		2.819	2.787

Notes: toutes les distances sont données en Å.

Table 9.4 : Sélection de distances inter-atomiques pour l'échantillon de birnessite KBi-1000, à température ambiante (RT) et à 350°C

Lors de la simulation du diffractogramme X, le meilleur accord entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés a été obtenu en augmentant le nombre de sites

lacunaires dans le feuillet de 0.02 (KBi-1000-hom) à 0.05. Le nombre de cations K^+ situés à la verticale de ces octaèdres vacants a été augmenté de la même façon. Les paramètres structuraux optimaux ont été reportés dans la Table 9.3 tandis que la Table 9.4 propose une sélection de distances inter-atomiques.

9.2.2.3. Hétérogénéités structurales

La comparaison (Figure 9.5a) du diffractogramme expérimental avec celui calculé à partir de ce modèle de polytype 2O non défectueux, avec $a_1 = 5.100 \text{ \AA}$, $b_1 = 2.846 \text{ \AA}$, $c = 14.244 \text{ \AA}$, montre que contrairement aux réflexions 11ℓ qui sont correctement reproduites, les maximum de diffraction 20ℓ calculés sont beaucoup plus fins et intenses que les pics expérimentaux.

La première hypothèse testée pour expliquer et reproduire l'élargissement des réflexions 20ℓ , tout en préservant l'intensité et la finesse des réflexions 11ℓ est de considérer que l'échantillon de birnessite KBi-1000 consiste en un mélange de plusieurs modifications 2O, ayant des paramètres de maille orthogonaux a et b légèrement différents, reliés par l'équation suivante (dédue de la formule générale Eq. 3.5) :

$$\frac{1}{a_i^2} + \frac{1}{b_i^2} = \frac{1}{a_1^2} + \frac{1}{b_1^2} = \frac{1}{d^2(110)} = \frac{1}{2.485^2} \quad (\text{Eq. 9.3})$$

Pour chacun des polytypes 2O, une légère augmentation du paramètre de maille b par rapport à la valeur $b_1 = 2.846 \text{ \AA}$, entraîne une diminution du paramètre de maille a , par rapport à $a_1 = 5.100 \text{ \AA}$, et inversement. Une telle variation des paramètres de maille a et b ne change pas la position des réflexions 11ℓ , mais déplace légèrement les réflexions 20ℓ vers les petits ou grands angles, selon que a augmente ou diminue (Table 9.5).

$b \text{ (\AA)}$	2.843	2.844	2.845	2.846	2.847	2.848	2.849
$a \text{ (\AA)}$	5.1154	5.1096	5.1038	5.0980	5.0923	5.0866	5.0809
a / b	1.800	1.796	1.794	1.791	1.789	1.786	1.783

Table 9.5 : Couples de valeurs a et b vérifiant la relation (Eq. 9.3), et rapports a/b correspondants. En gras : les paramètres de mailles des polytypes 2O utilisés pour le mélange de phases de la Figure 9.5b

La Figure 9.5b compare le diffractogramme expérimental avec ceux calculés pour trois polytypes 2O, ayant des paramètres de maille légèrement différents ($a = 5.098 \pm 0.017 \text{ \AA}$, $b = 2.846 \pm 0.003 \text{ \AA}$). Notons que la variation des paramètres de maille n'affecte pas la distribution d'intensité des réflexions 11ℓ et 20ℓ .

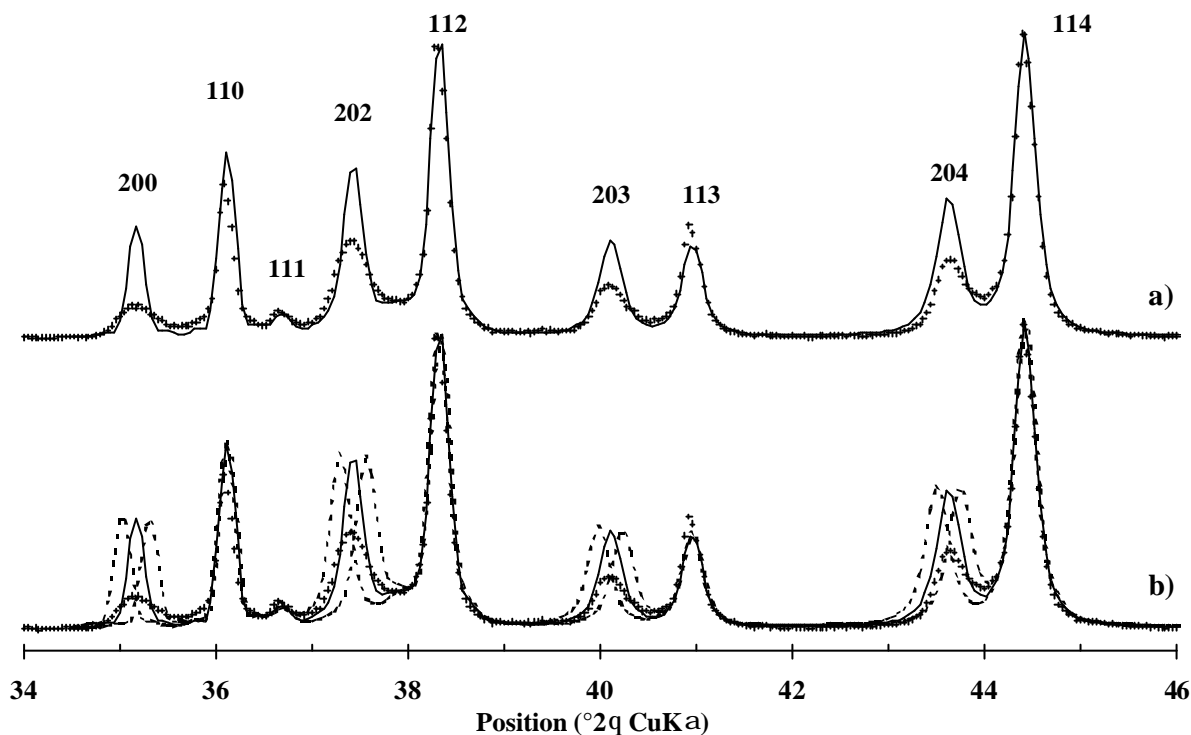


Figure 9.5 : Simulation du diffractogramme de KBi-1000 et comparaison avec le diffractogramme expérimental (croix). (a) simulation en terme d'un polytype 2O de paramètres $a = 5.087 \text{ \AA}$ et $b = 2.846 \text{ \AA}$ (b) trois polytype 2O de paramètres de maille légèrement différents $a = 5.098 \pm 0.017 \text{ \AA}$, $b = 2.846 \pm 0.003 \text{ \AA}$

Après sommation, dans les rapports 0.3 : 0.4 : 0.3 (Figure 9.6a), le profil des réflexions 20ℓ expérimentales est correctement reproduit : les réflexions 11ℓ restent aussi fines et intenses que celle du diffractogramme correspondant à la phase 2O pure, tandis que les réflexions 20ℓ deviennent plus larges et moins intenses. Il est bien sûr possible de considérer que l'échantillon est constitué d'un nombre bien plus grand de phases 2O différentes, avec une distribution d'occurrence gaussienne, centrée autour de la phase 2O de paramètres $a = 5.098 \text{ \AA}$ et $b = 2.846 \text{ \AA}$.

Cependant, le déficit d'intensité des réflexions 11ℓ par rapport aux 20ℓ demeure. Le meilleur accord entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés (Figure 9.6c) a été obtenu pour un mélange de trois polytypes 2O (Figure 9.5b – $a_1 = 5.088 \text{ \AA}$, $b_1 = 2.848 \text{ \AA}$,

$a_2 = 5.100 \text{ \AA}$, $b_2 = 2.846 \text{ \AA}$ et $a_3 = 5.110 \text{ \AA}$, $b_3 = 2.844 \text{ \AA}$) et d'une phase $2H$ (Figure 9.6b – $a = 4.929 \text{ \AA}$, $b = 2.846 \text{ \AA}$), en proportion 0.25 : 0.30 : 0.25 : 0.20.

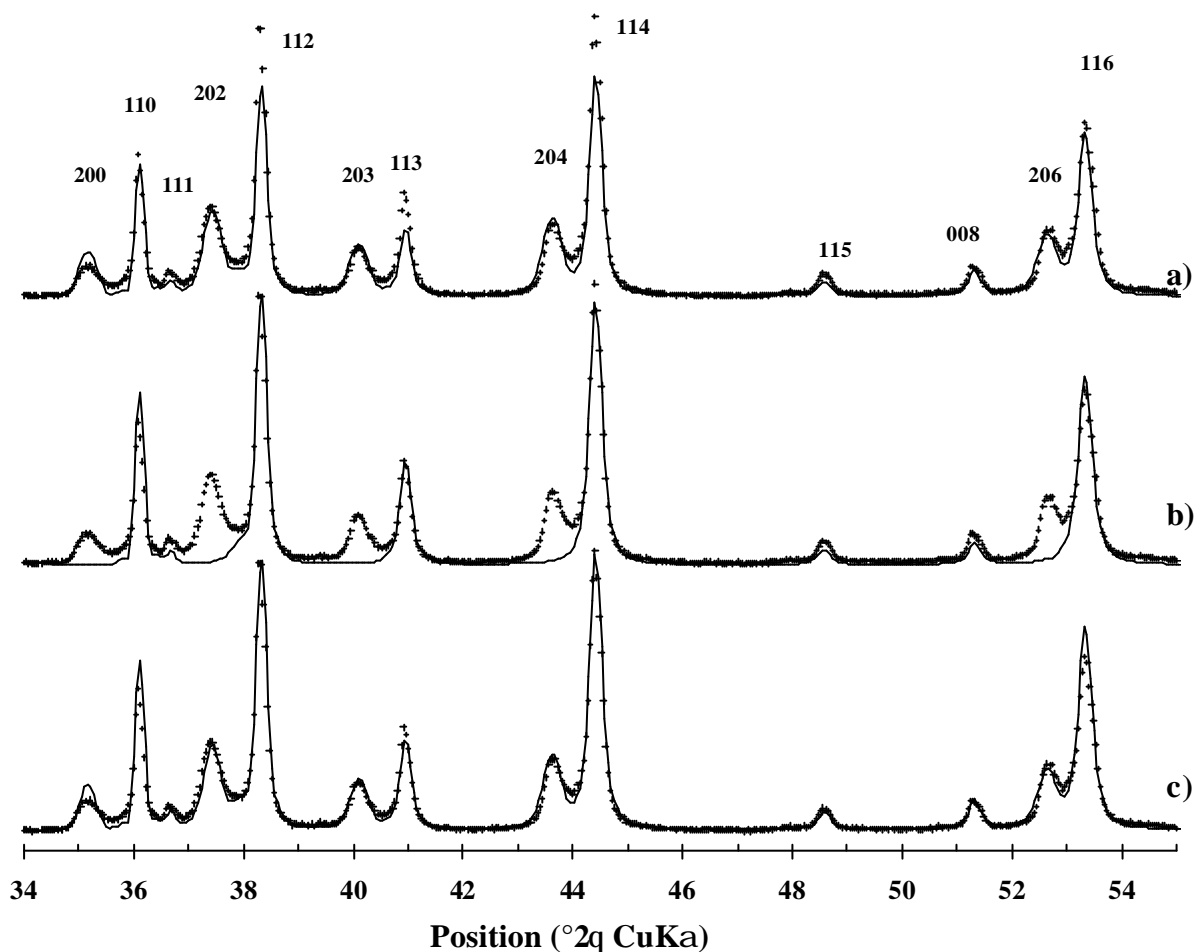


Figure 9.6 : Simulation du diffractogramme de KBi-1000-het. (a) mélange physique de trois polytypes 2O en proportion 0.30 : 0.40 : 0.30, (b) polytype 2H, et (c) modèle structural optimum basé sur la somme de trois modifications 2O et d'un polytype 2H, dans les proportions 0.25 : 0.30 : 0.25 : 0.20

D'autres hypothèses pourraient être considérées pour expliquer la largeur anisotrope des pics de diffraction de KBi-1000-het. La discussion §3.4.2.4 suggère que si l'on change la forme du domaine de diffusion cohérente (CSD) dans le plan, en définissant non plus un disque, de diamètre 300 \AA , mais un domaine rectangulaire, allongé dans la direction de l'axe a , et de dimensions $100 \times 300 \text{ \AA}$ par exemple, la forme et l'intensité des réflexions 20ℓ sont modifiées (cf. Figure 3.8), introduit une amélioration au niveau du calcul. Cependant, cette fonction n'était pas accessible dans le programme de calcul utilisé. Nous avons, de plus, introduit un désordre translationnel aléatoire dans la direction a , caractérisé par la valeur $\sigma_x = 0.03$. Comme nous l'avons vu au § 3.4.2.4, ce désordre aléatoire anisotrope a pour

effet de faire décroître l'intensité des réflexions 20ℓ par rapport aux réflexions 11ℓ , et d'élargir légèrement leur profil.

9.2.3. Variations du degré d'hétérogénéités

Selon les conditions de synthèse, par exemple selon la quantité de matière utilisée, il est possible d'obtenir des échantillons présentant divers degrés d'hétérogénéités, avec en particulier un élargissement important des réflexions 20ℓ . Notons que cet élargissement est variable (Figure 9.7), mais il semblerait que, parmi les échantillons synthétisés tout au moins, les réflexions 20ℓ soit toujours bien séparées, ce qui tendrait à suggérer que la distorsion du feuillet n'apparaisse que pour des paramètres a supérieurs à une valeur $a = b\sqrt{3}$ limite. L'origine de ces hétérogénéités sera discutée plus tard (§9.6).

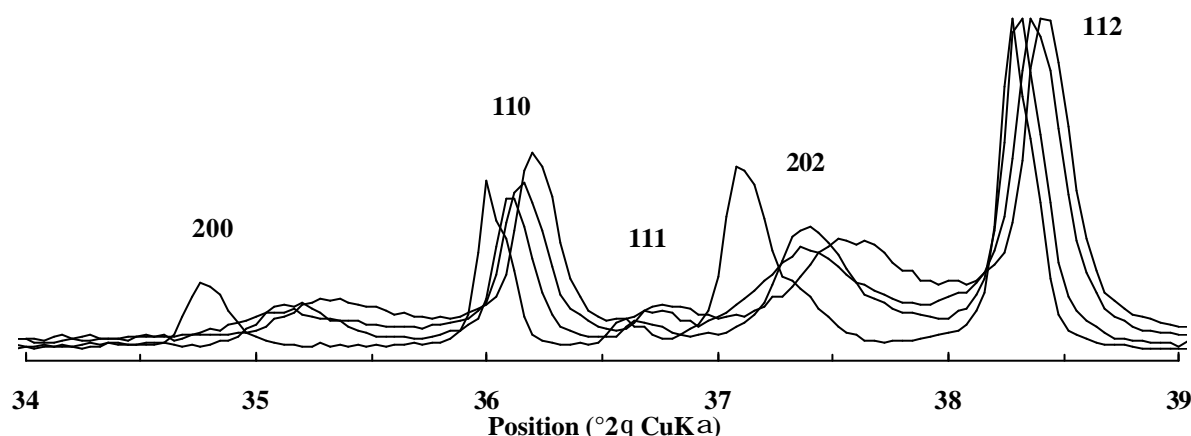


Figure 9.7 : Diffractogrammes expérimentaux de divers échantillons KBi-1000-het présentant différents degrés d'hétérogénéités de phase

9.3. Etude des hétérogénéités structurales à 800°C

9.3.1. Indexation – identification des différentes phases

A première vue, le diffractogramme de la birnessite hétérogène KBi-800-het (Figure 9.2) est très similaire à celui de KBi-800-hom (chapitre 8), qui possède une symétrie hexagonale à deux feuillets (polytype $2H$).

Cependant, l'indexation du diffractogramme n'est pas aussi simple. En effet, dans la région 65° - 70° , celui-ci contient trois pics intenses bien définis, de valeurs d égales à 1.447 \AA , 1.425 \AA et 1.398 \AA , pouvant servir de base pour la détermination des dimensions de la maille cristalline. Leur indexation peut être faite en termes d'une maille hexagonale à deux feuillets ($2H$), avec $a_{\text{ort}} = a_{\text{hex}}\sqrt{3} = 4.936 \text{ \AA}$, $b_{\text{ort}} = b_{\text{hex}} = 2.850 \text{ \AA}$, $c = 14.240 \text{ \AA}$ (Table 9.6), et $d(310,020) = 1.425 \text{ \AA}$. Cependant, les valeurs de $d(20\ell,11\ell)$, calculées pour cette maille élémentaire, sont systématiquement plus petites que les valeurs expérimentales correspondantes (table ... annexe D). De plus, seules les réflexions les plus intenses sont indexées. En particulier, nous pouvons remarquer l'existence d'un épaulement systématique sur le côté petits angles de chaque réflexion intense (Figure 9.2b et Figure 9.8).

Dans une maille élémentaire orthogonale à deux feuillets (polytype $2O$), avec $a = 5.043 \text{ \AA}$, $b = 2.850 \text{ \AA}$, $c = 14.240 \text{ \AA}$, les pics correspondant aux distances d égales à 1.447 \AA et 1.425 \AA ont pour indices 310 et 020 respectivement. Les réflexions intenses, dans la région 34° - 56° , ont pour indices 11ℓ , tandis que les épaulements correspondent aux réflexions 20ℓ . Cependant, un désaccord similaire apparaît : dans cette maille, les valeurs $d(11\ell)$ et $d(20\ell)$ (table ..., annexe C) sont systématiquement plus grandes que les valeurs expérimentales.

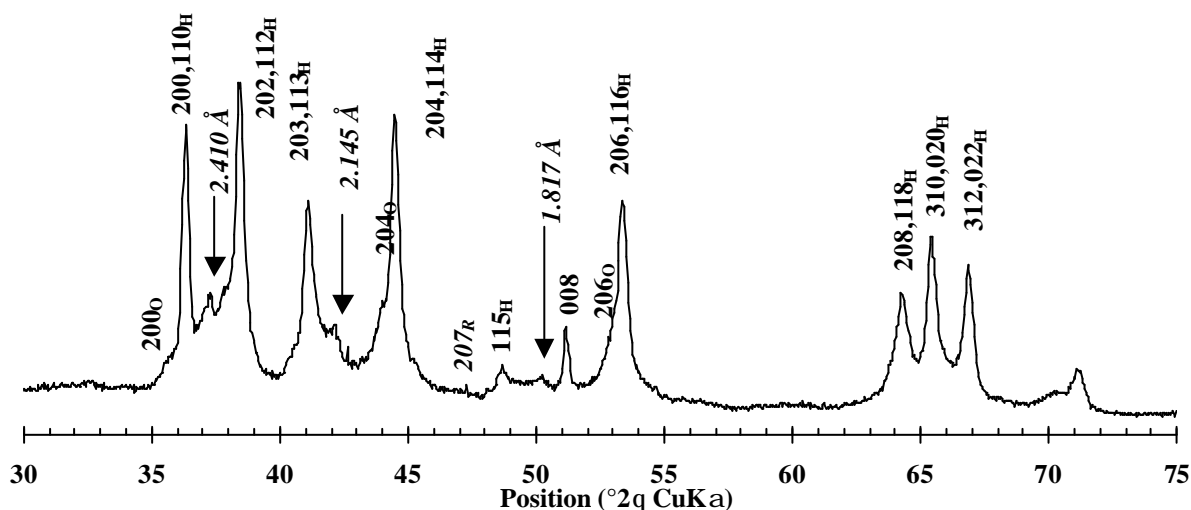


Figure 9.8 : Indexation du diffractogrammes X dans la région 30° - $75^{\circ} 2\theta$ de KBi-800-het

Il semble donc que la birnessite KBi-800-het soit composée d'un mélange de variétés hexagonales (polytype $2H$) et orthogonales (polytype $2O$) de birnessite ayant les mêmes paramètres de maille b et c , mais différentes valeurs a . Le désaccord entre les positions des

réflexions expérimentales et calculées devrait être minimisé, en raison de la superposition partielle des réflexions correspondant aux phases $2H$ et $2O$, situées de part et d'autre des réflexions expérimentales.

De plus, l'échantillon KBi-800 contient trois pics de faible intensité, avec $d = 2.410$ Å, 2.145 Å et 1.817 Å (Figure 9.8) qui pourraient correspondre à une phase additionnelle de type birnessite, rhomboédrique à trois feuillets (polytype $3R$ – cf. chapitre 7) dont les paramètres de maille seraient identiques à ceux de la phase $2H$ décrite plus haut. On trouvera la table d'indexation correspondante dans l'annexe C.

En résumé, l'échantillon KBi-800 semble être un mélange de trois polytypes : $2O$, $2H$ et $3R$, dont les paramètres de mailles sont résumés dans la Table 9.6.

Phase	a_{ort}	b_{ort}	c	a/b	Mode d'empilement	Déplacement des feuillets
$2H$	4.936 Å	2.850 Å	14.240 Å	$1.732 = \sqrt{3}$	2 feuillets	0
$2O$	5.043 Å	2.850 Å	14.240 Å	1.769	2 feuillets	0
$3R$	4.936 Å	2.850 Å	21.360 Å	1.732	3 feuillets	$-1/3 a$
$2H_{\text{homogène}}$	4.928 Å	2.835 Å	14.235 Å	1.732	2 feuillets	0

Table 9.6 : Tableau des paramètres de maille des phases constituant la birnessite KBi-800

9.3.2. Simulation XRD : mélange physique de phases KBi pures

Le premier problème a été de déterminer les paramètres structuraux pour chacune des phases $2H$, $2O$ et $3R$, afin d'obtenir le meilleur accord entre le diffractogramme expérimental et celui calculé pour ces phases.

9.3.2.1. Modèle structural pour les phases $2O$ et $2H$

Logiquement, les positions atomiques et les taux d'occupation des phases $2O$ et $2H$ sont choisis très similaires à ceux déterminés pour les échantillons de birnessite homogènes (chapitre 8).

Le modèle structural considéré pour le polytype $2H$ diffère cependant sur plusieurs points de détail. Par exemple, le feuillet contient 0.17 sites octaédriques vacants par octaèdre, et 0.14 Mn^{3+} sont localisés dans l'espace interfoliaire au-dessus de ces lacunes (Table 9.7). Cette quantité de lacunes, et de cations Mn^{3+} interfoliaires, est supérieure à celle déterminée pour la birnessite potassique homogène KBi-800-het (12 % de lacunes et 8 % de Mn^{3+}). Nous

reviendrons sur ce point ultérieurement lorsque nous discuterons de la formation des différentes phases. Les cations interfoliaires K^+ occupent les trois sites dans la cavité prismatique, sites très similaires pour les deux polytypes $2H$ et $2O$. Les molécules d'eau occupent deux catégories de sites, l'une formant des liaisons hydrogène entre deux feuillets adjacents, l'autre assurant aux cations Mn^{3+} leur coordination octaédrique. Les paramètres structuraux du modèle optimal sont donnés dans la Table 9.7.

Pour le polytype $2O$, les différences concernent une redistribution des sites et taux d'occupation des cations K^+ (Table 9.7).

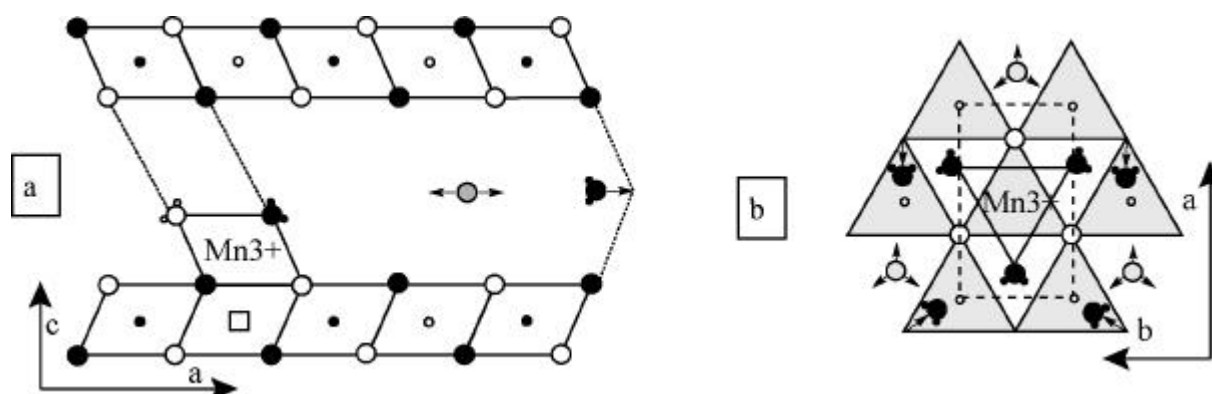


Figure 9.9 : Modèle structural des feuillets $2H$ et $3R$ de KBi-1000-het

KBi-800	Polytypes $2H$ et $3R$				Polytype $2O$			
	x	y	z(Å)	Occ.	x	y	z(Å)	Occ.
Mn_{layer} (2a)	0	0	0	0.85	0	0	0	0.92
O_{layer} (4i)	± 0.333	0.0	± 1.000	2	± 0.340	0	± 1.000	2
$Mn_{interlayer}$ (2c)	0	0	± 2.210	0.08				
K	0	0	3.567	0.07				
K	-0.200	0	3.567	0.07	-0.200	0	3.567	0.11
K	0.100	± 0.300	3.567	0.14	0.100	± 0.300	3.567	0.22
H_2O	0.167	0	3.567	0.06	0.167	0	3.567	0.15
H_2O	-0.083	± 0.250	3.567	0.18	-0.083	± 0.250	3.567	0.30
H_2O	-0.333	0	± 3.359	0.24				
W_R	0.06				CSD			
					400 Å			
N moyen	20				N maxi			
					60			

Notes: Les positions atomiques sont données dans des axes ab orthogonaux quelle que soit la symétrie réelle des feuillets. $\zeta(\text{Å})$ correspond à la côte en z exprimée en Å pour une meilleure sensibilité. Les facteurs de température isotropes sont égaux à 3.0 pour $Mn_{feuille}$, $O_{feuille}$, $Mn_{interfeuille}$, et 5.0 pour K et H_2O .

Table 9.7 : paramètres structuraux optimums (positions atomiques et taux d'occupation) pour les phases $2H$, $3R$ et $2O$ composant la birnessite KBi-800 hétérogène.

		Polytypes 2H et 3R	Polytype 2O
Hauteur du feuillet Mn		2.000	2.000
Mn _{feuillet} -Mn _{feuillet}	courte x2		2.850
	longues x4		2.896
	moyenne	2.850	1.947 x6
Mn _{feuillet} -O _{feuillet}	courte		1.919
	longue		1.985
	moyenne	1.912	1.941
Hauteur de l'interfeuillet		5.120	5.120
Mn ³⁺ _{interfeuillet} -Mn _{feuillet}		2.21	
Mn ³⁺ _{interfeuillet} -Mn _{feuillet}		2.029	
Mn ³⁺ _{interfeuillet} -H ₂ O _{interfeuillet}		2.008	
K _{lacune} -O _{feuillet}		3.077	
K _{interfeuillet} -O _{feuillet}	courte x4	2.937	2.937
	longue x2	3.422	3.455
	moyenne	3.260	3.282
K _{interfeuillet} -H ₂ O	courte x4	3.124	3.192
	longue x2	3.377	3.398
	moyenne	3.293	3.329
O _{feuillet} -H ₂ O _{interfeuillet}			2.686
Angle ϕ : H ₂ O-O-H ₂ O			142.36° – 144.83°
Notes: toutes les distances sont données en Å.			

Table 9.8 : Sélection de distances inter-atomiques dans les polytypes 2H, 3R et 2O de KBi-800-het

La Figure 9.11 compare le diffractogramme expérimental de KBi-800 avec ceux calculés pour le polytype 2H avec $a = 4.936 \text{ Å}$, $b = 2.850 \text{ Å}$, $c = 14.240 \text{ Å}$ (Figure 9.11a), et le polytype 2O avec $a = 5.043 \text{ Å}$, $b = 2.850 \text{ Å}$, $c = 14.240 \text{ Å}$, $a/b = \sqrt{3.13}$ (Figure 9.11b). Comme nous l'attendions, les réflexions $20\ell, 11\ell$ du polytype hexagonal 2H et 11ℓ du polytype 2O orthogonal sont systématiquement décalées par rapport aux maxima expérimentaux correspondants (flèches), vers les grands et petits angles, respectivement. Les intensités des pics expérimentaux et calculés sont en revanche très similaires. Enfin, les réflexions 20ℓ du polytype 2O sont plus fines et intenses que les maxima expérimentaux, larges et diffus. Ces derniers apparaissent plutôt sous la forme d'épaulements, localisés sur le côté petits angles de chaque réflexion intense 11ℓ de même indice ℓ .

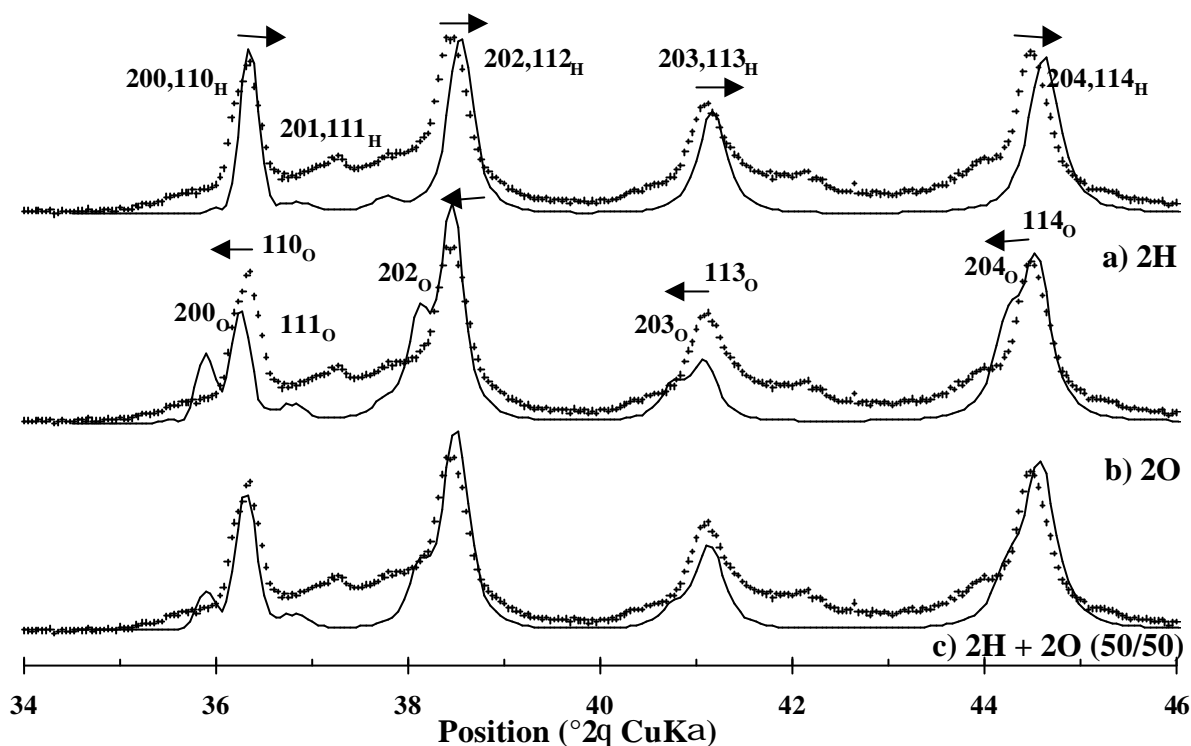


Figure 9.10 : Comparaison du diffractogramme expérimental (croix) de KBi-800-het, avec celui calculé pour (a) un polytype $2H$ avec $a_{ort} = 4.936 \text{ \AA}$, $b = 2.850 \text{ \AA}$, $c = 14.240 \text{ \AA}$, (b) un polytype $2O$ avec $a = 5.043 \text{ \AA}$, $b_{ort} = 2.850 \text{ \AA}$, $c = 14.240 \text{ \AA}$ et (c) un mélange physique des deux polytypes $2H + 2O$ (50 : 50)

9.3.2.2. Modèle structural pour les phases $3R$

Le diffractogramme contient trois maxima supplémentaires, qui peuvent correspondre aux réflexions d'indices 112_R , 115_R et 118_R d'une phase additionnelle de type $3R$ (Figure 9.11a). Ce polytype, caractérisé par un empilement de feuillets ayant tous la même orientation azimutale et déplacés les uns par rapport aux autres de $-1/3a$ selon l'axe a , a été décrit lors de l'étude de la famille des birnessites hydrothermales au chapitre 7. Les différences par rapport au modèle structural décrit alors pour KBi sont les positions atomiques et leurs taux d'occupation, que nous avons supposés similaire à ceux considérés pour les feuillets $2H$ (Table 9.7), en raison des paramètres de mailles a et b identiques des deux polytypes ($a = 4.936 \text{ \AA}$, $b = 2.850 \text{ \AA}$). L'augmentation du nombre de sites foliaires vacants (17% vs. 7% pour KBi hydrothermale), ainsi que la présence de cations Mn^{3+} dans l'espace interfoliaire permet de reproduire le rapport d'intensité observé pour les réflexions 115_R et 118_R .

9.3.2.3. Mélange physique de phases pures

La prise en considération de trois types de phases différentes bien cristallisées, correspondant aux polytypes $2O$, $2H$ et $3R$, Figure 9.11b, permet de reproduire l'ensemble des maxima observés dans le diffractogramme expérimental de KBi-800-het. Cependant, il reste un déficit d'intensité dans les régions angulaires 35° - 39° 2θ et 40° - 43° 2θ .

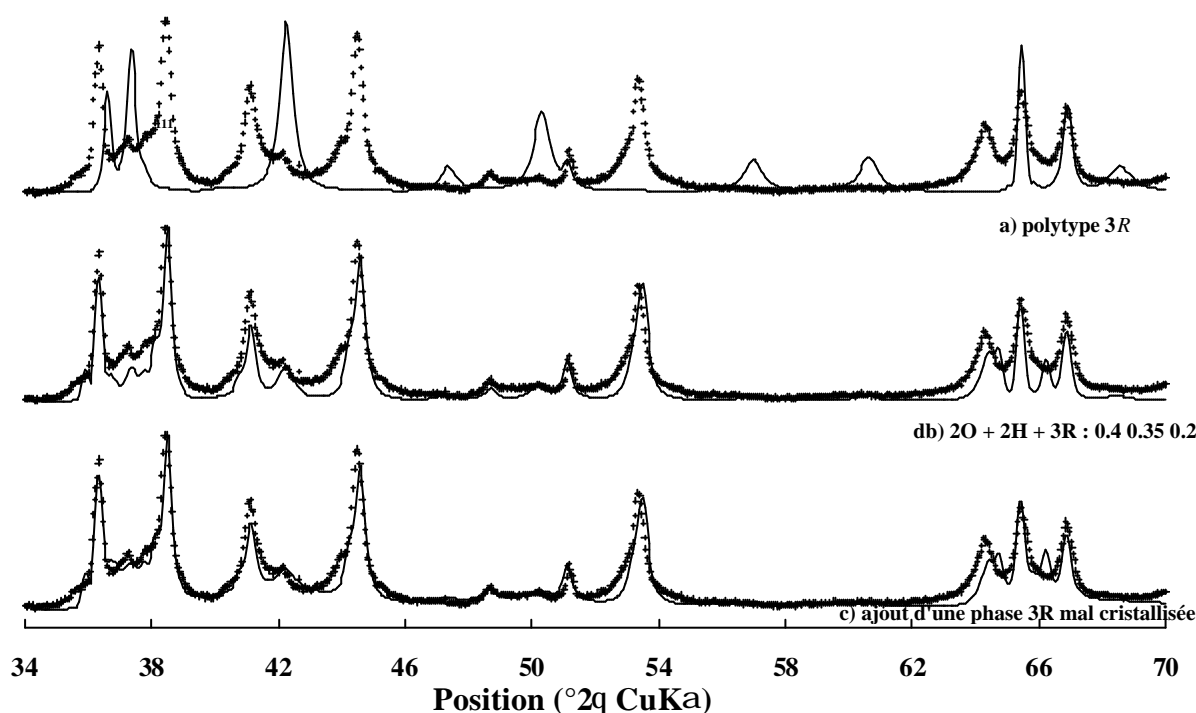


Figure 9.11 : Simulation du diffractogramme de KBi-800 en termes d'un mélange physique de trois phases (a) polytype $3R$, (b) somme $2O+2H+3R$ dans les rapports 0.40 : 0.35 : 0.25. et (d) ajout d'une phase $3R$ mal cristallisée

L'ajout d'une phase de type $3R$, mal cristallisée, caractérisée par un domaine de diffusion cohérente de petites dimensions ($CSD = 50 \text{ \AA}$, $N_{\text{moyen}} = 1$ et $N_{\text{maxi}} = 4$), améliore l'accord entre le diffractogramme expérimental, et celui calculé pour le mélange $2O$ - $2H$ - $3R$ dans les proportions 40 : 35 : 20.

L'ensemble des caractéristiques principales du diffractogramme est correctement reproduit. Cependant, on peut noter que le diffractogramme expérimental est beaucoup plus lisse que la courbe calculée, indiquant clairement que certaines caractéristiques structurales essentielles n'ont pas été prises en compte.

9.3.3. *Interstratification des différentes phases*

Deux sources principales sont responsables de ce désaccord résiduel entre le diffractogramme expérimental de KBi-800-het et celui calculé pour un modèle structural basé sur un mélange physique de phases non-défectueuses. Premièrement, les réflexions 20ℓ et 11ℓ des phases KBi régulières ont des formes symétriques et assez fines ; deuxièmement, leurs positions ne peuvent pas être modifiées, car elles sont déterminées par les réflexions 31ℓ et 02ℓ très bien définies que nous avons utilisées pour la détermination des paramètres de maille. Or, nous avons constaté que, lorsque les positions réflexions 31ℓ et 02ℓ sont très bien reproduites, les valeurs $d(20\ell)_{2O}$ et $d(20\ell,11\ell)_{2H}$ calculées étaient systématiquement décalées par rapport aux positions expérimentales. Ainsi, les maxima expérimentaux sont chaque fois situés entre les réflexions $20\ell_{2O}$ et $20\ell,11\ell_{2H}$ calculées pour les polytypes réguliers $2O$ et $2H$ respectivement. La présence de ces deux phases $2O$ et $2H$ permet de compenser en partie ce déplacement, mais ce n'est pas suffisant.

Il est possible d'observer un déplacement similaire pour les positions $20\ell,11\ell_{3R}$ qui devraient être décalées en direction des réflexions $20\ell,11\ell_{2H}$. Ces observations suggèrent que la structure de KBi-800 n'est pas constituée de polytypes $2H$, $2O$ et $3R$ réguliers, mais consiste plutôt en un mélange de phases ayant des structures défectueuses consistant en une interstratification aléatoire de fragments de feuillets $2O$, $2H$ et $3R$. En effet, l'interstratification de ces fragments peut déplacer les réflexions 11ℓ et 20ℓ , ainsi que changer leur intensité et modifier leur profil (Drits et McCarty 1996; Drits et al. 1998; Lanson et al. 2000).

Afin de permettre la détermination des paramètres d'interstratification, les modèles structuraux des différents fragments ont été supposés identiques à ceux déterminés pour les polytypes réguliers (Table 9.7).

9.3.3.1. *définition des fragments interstratifiés 2O/2H*

Appelons A et B les fragments $2O$ et $2H$, respectivement. L'une des différences principales entre ces fragments est que les mailles élémentaires ont le même paramètre b (2.850 Å), mais pas la même valeur pour le paramètre a (5.043 Å et 4.939 Å) respectivement.

La deuxième est que dans la phase interstratifiée $2O/2H$ la structure de l'espace interfoliaire dépend de la nature des fragments de la séquence.

Pour illustrer, nous avons représenté sur la Figure 9.12 les différents cas possibles. Par exemple, dans la séquence AA, les espaces interfoliaires successifs sont identiques, et correspondent à ceux du polytype $2O$. En revanche, dans les séquences d'empilement AB, les 1^{er} et 3^{ème} interfeuillets ont des structures identiques à ceux des polytypes $2O$ et $2H$ respectivement, tandis que les 2nd et 4^{ème} ont une structure mixte, correspondant partiellement à celle du polytype $2O$, et partiellement à celle du polytype $2H$. Mêmes remarques pour les séquences BB (interfeuillets identiques) et BA (trois types d'interfeuillet, dont deux mixtes). Afin de bien prendre en compte l'ensemble des cations situés dans les interfeuillets mixtes, les sites interfoliaires en $z = c/4$ ont été divisés dans le modèle structural en deux sites équivalents situés de part et d'autre de chaque type de feuillet ($c/4$ et $-c/4$).

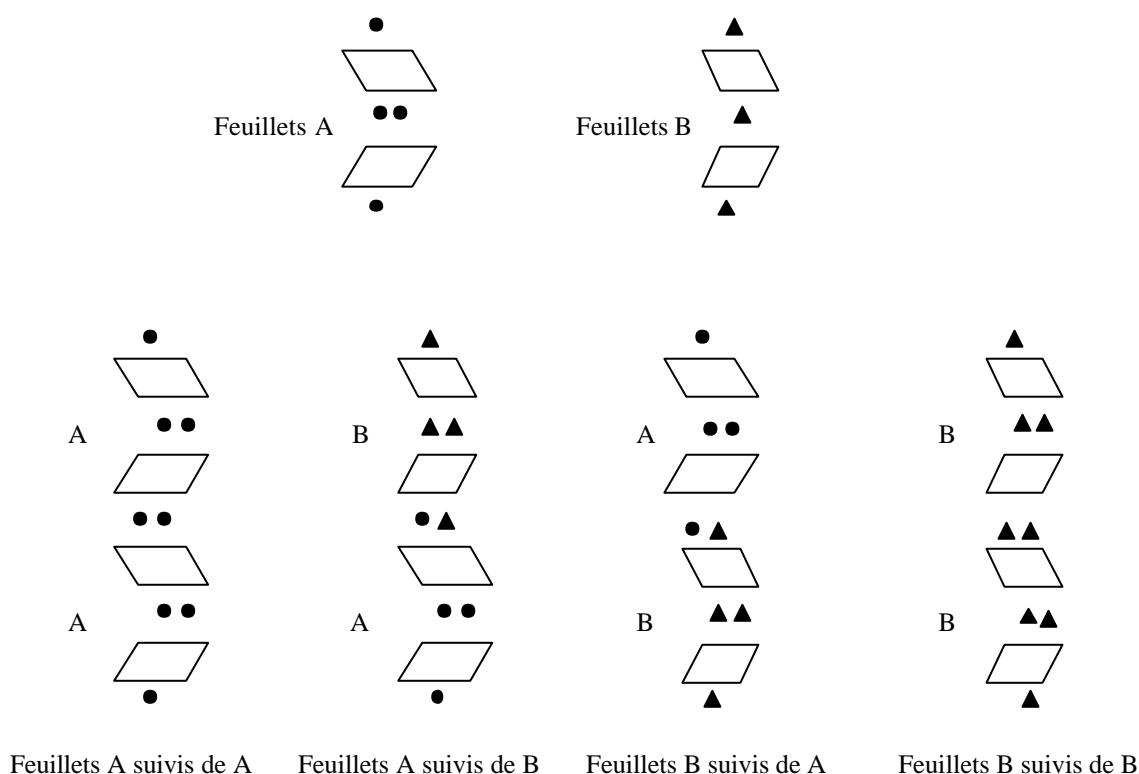


Figure 9.12 : différentes séquences d'empilement possibles des paires de feuillets A ($2O$) et B ($2H$) dans l'interstratifié $2O/2H$

9.3.3.2. définition des fragments interstratifiés $2H/3R$

Dans le polytype $3R$, chacun des feuillets est déplacé par rapport au feuillet précédent de $-1/3$ selon l'axe a . Appelons C une paire de feuillet correspondant à un tel polytype. Nous

avons supposé, comme au §8.4.4, que la composition et la distribution des espèces du feuillet et de l'interfeuillet dans les fragments B et C étaient identiques.

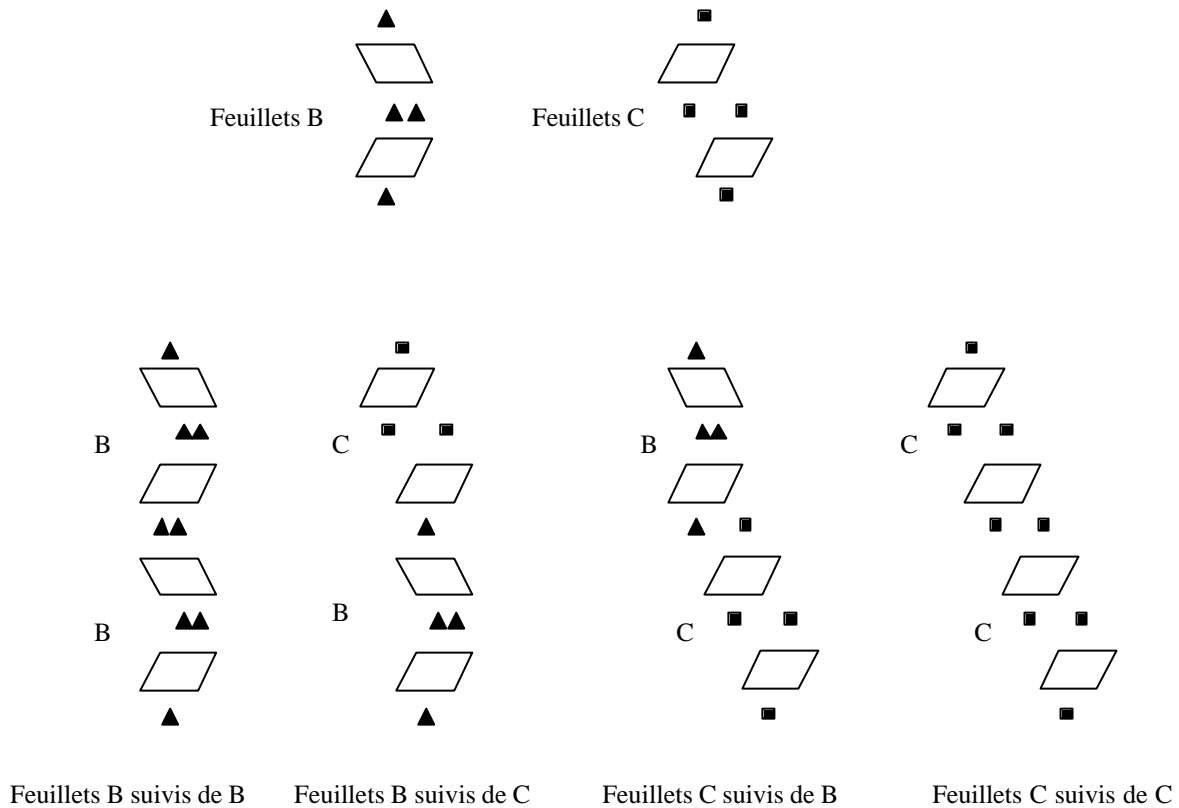


Figure 9.13 : Différentes séquences d'empilement possibles des paires de feuillets B (2H) et C (3R) dans l'interstratifié 2H/3R

La Figure 9.13 illustre cette fois la définition des modes d'empilement que nous avons adoptée lors de l'interstratification de fragments B et C. Nous avons choisi comme convention que le mode d'empilement d'un fragment ne dépendait que de la nature du fragment précédent dans la séquence : aucun déplacement lorsque le fragment inférieur est de type 2H (séquences BB et BC), un déplacement de $-1/3 a$ lorsque le premier fragment est de type 3R (séquences CB et CC).

9.3.3.3. Diffraction par un mélange de phases interstratifiées

a) Effets de diffraction associés à une interstratification classique

Dans la phase 2H/3R, les feuillets interstratifiés ont la même maille bidimensionnelle ab , mais les déplacements d'un feuillet à l'autre diffèrent dans les séquences BB, BC, CB et

CC. Les effets de diffraction sont donc très différents de ceux observés pour les phases pures. Drits et McCarty (1996) ont montré que lors d'une interstratification de fragments de feuillets ayant la même épaisseur, mais des déplacements entre feuillets successifs différents, les positions des réflexions hkl sont situées au voisinage des réflexions hkl des polytypes réguliers correspondants, et dépendent de la proportion relative de ces composants.

La Figure 9.14 montre le diffractogramme de rayons X calculé pour la phase interstratifiée $2H/3R$, contenant 70% et 30% de paires hexagonales $2H$ et $3R$, respectivement

Les réflexions $20\ell, 11\ell$ de cette phase désordonnée sont situées entre les réflexions correspondant aux polytypes réguliers $2H$ et $3R$. De plus, plus la proportion des paires de feuillets de type $2H$ dans la phase interstratifiée est élevée (70% dans ce cas), plus ces réflexions sont situées proches des réflexions $20\ell, 11\ell_{2H}$ du polytype $2H$. Au contraire, dans la phase interstratifiée $3R/2H$, composée de 80% de paires de feuillets de type C ($3R$) et seulement 20% de fragments de type B ($2H$), ces réflexions sont situées beaucoup plus près des réflexions $20\ell, 11\ell_{3R}$.

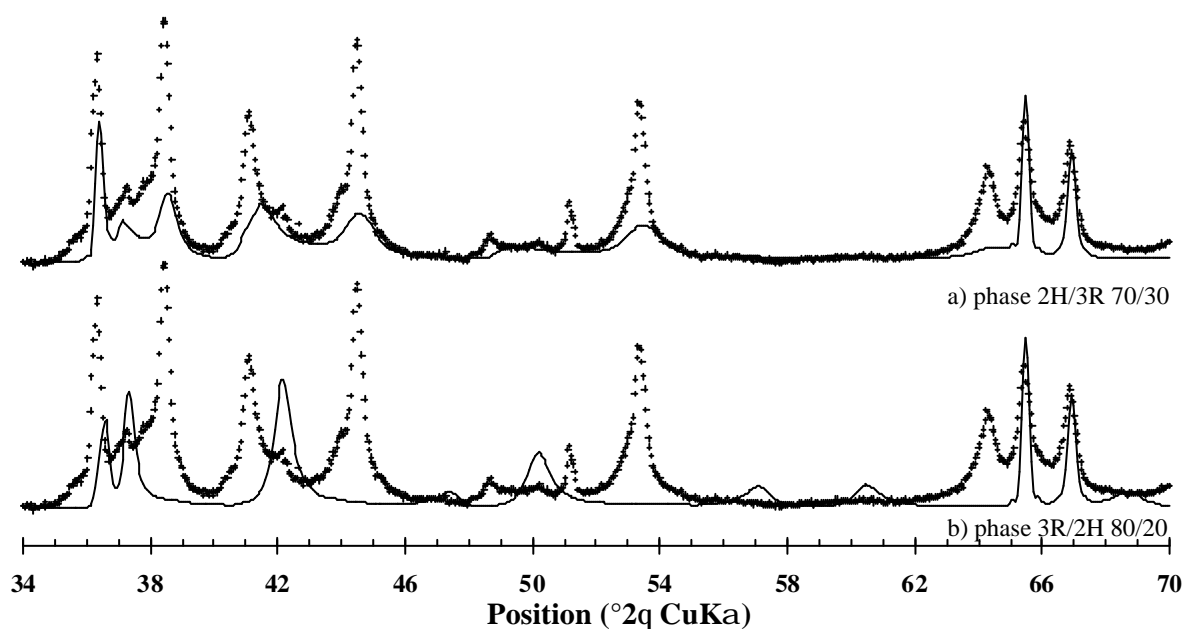


Figure 9.14 : Comparaisons du diffractogramme expérimental (croix) avec celui calculé pour (a) une phase $2H/3R$ interstratifiée dans les proportions 70 : 30 et (b) une phase interstratifiée $3R/2H$ 80 : 20

b) Nouveau type de défaut structural

La phase $2O/2H$ consiste en revanche en une interstratification aléatoire de feuillets partiellement incommensurables, et a nécessité une modification du programme de simulation par le Pr. Plançon afin de prendre en compte ce nouveau type de défaut structural.

Dans cette phase, les fragments interstratifiés A et B ont différents paramètres de maille a . Dans l'espace réciproque de telles structures interstratifiées, les bâtonnets $11\ell_A$ et $11\ell_B$ des fragments A et B interstratifiés sont situés très proches les uns des autres, conduisant à une interférence constructive des ondes diffractées dans la direction des réflexions 11ℓ . Les positions des réflexions 11ℓ de la phase interstratifiée seront donc peu modifiées. En revanche, un désaccord de phase significatif peut avoir lieu pour les réflexions 20ℓ , car la distribution des bâtonnets $20\ell_{2O}$ et $20\ell_{2H}$ assez isolés le long de l'axe a perturbe la cohérence des ondes diffractées (cf §3.3.3 – Figure 3.7). En conséquence, les réflexions $20\ell_O$ des fragments $2O$ sont décalés vers les réflexions $20\ell, 11\ell_{2H}$ partiellement superposées des fragments $2H$, élargies et observées sous la forme de maximum diffus de faible intensité (Figure 9.15).

La Figure 9.15 compare le diffractogramme expérimental de KBi-800 avec celui calculé pour une phase dans laquelle des paires de feuillets $2O$ et $2H$, en proportions 60 : 40, sont interstratifiées de façon aléatoire. Comme prévu, une telle interstratification s'accompagne d'une modification importante de la forme et de l'intensité des réflexions 20ℓ qui sont apparues maintenant comme un épaulement sur le côté petits angles de chaque réflexion 11ℓ , pour la même valeur de ℓ .

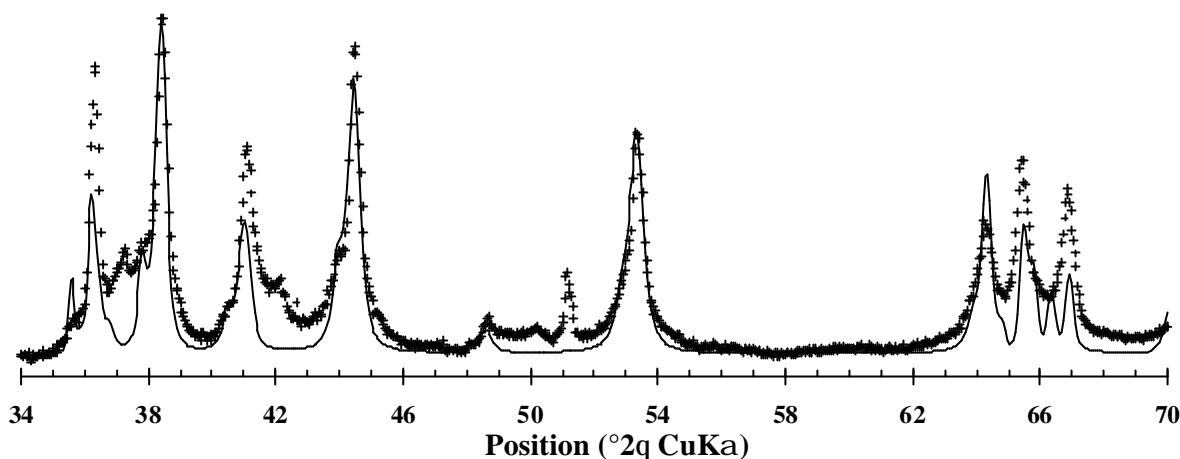


Figure 9.15 : Comparaison du diffractogramme expérimental de KBi-800 avec celui calculé pour une phase interstratifiée $2O/2H$ dans les proportions 40 : 60

Le meilleur accord ($R_{wp} = \dots\%$) entre les diffractogrammes expérimental et calculé de KBi-800 a été obtenu pour un mélange physique de 5 phases : un polytype $2H$, une phase $3R$ très finement dispersée (très petits cristaux dont les domaines de diffusion cohérente sont petits), un interstratifié $2O/2H$ contenant 60% de paires $2O$ et 40% de paires $2H$, et enfin deux variétés de structures interstratifiées $2H/3R$, contenant 70% et 20% de paires $2H$, respectivement. La comparaison des Figure 9.16a et Figure 9.11c montre que la qualité de la simulation est nettement supérieure lorsque l'on considère un mélange de phases interstratifiées que lorsque l'on considère un mélange de phases pures.

9.3.3.4. Justification/importance de chaque phase interstratifiée

Afin d'illustrer la contribution de chacune des phases décrites ci-dessus, au diffractogramme expérimental, les Figure 9.16b, c et d comparent celui-ci aux diffractogrammes calculés pour des mélanges dans lesquels chacune des phases a été à tour de rôle supprimée ou, pour la phase $2O/2H$, remplacée par la même proportion d'un polytype $2H$ régulier. Ces figures illustrent le fait que chacune de ces phases (malgré leur nombre qui peut paraître élevé), contribue de manière significative et indiscutable au diffractogramme expérimental. La Table 9.9 résume la proportion et la composition de chacune des phases constituant la birnessite KBi-800-het.

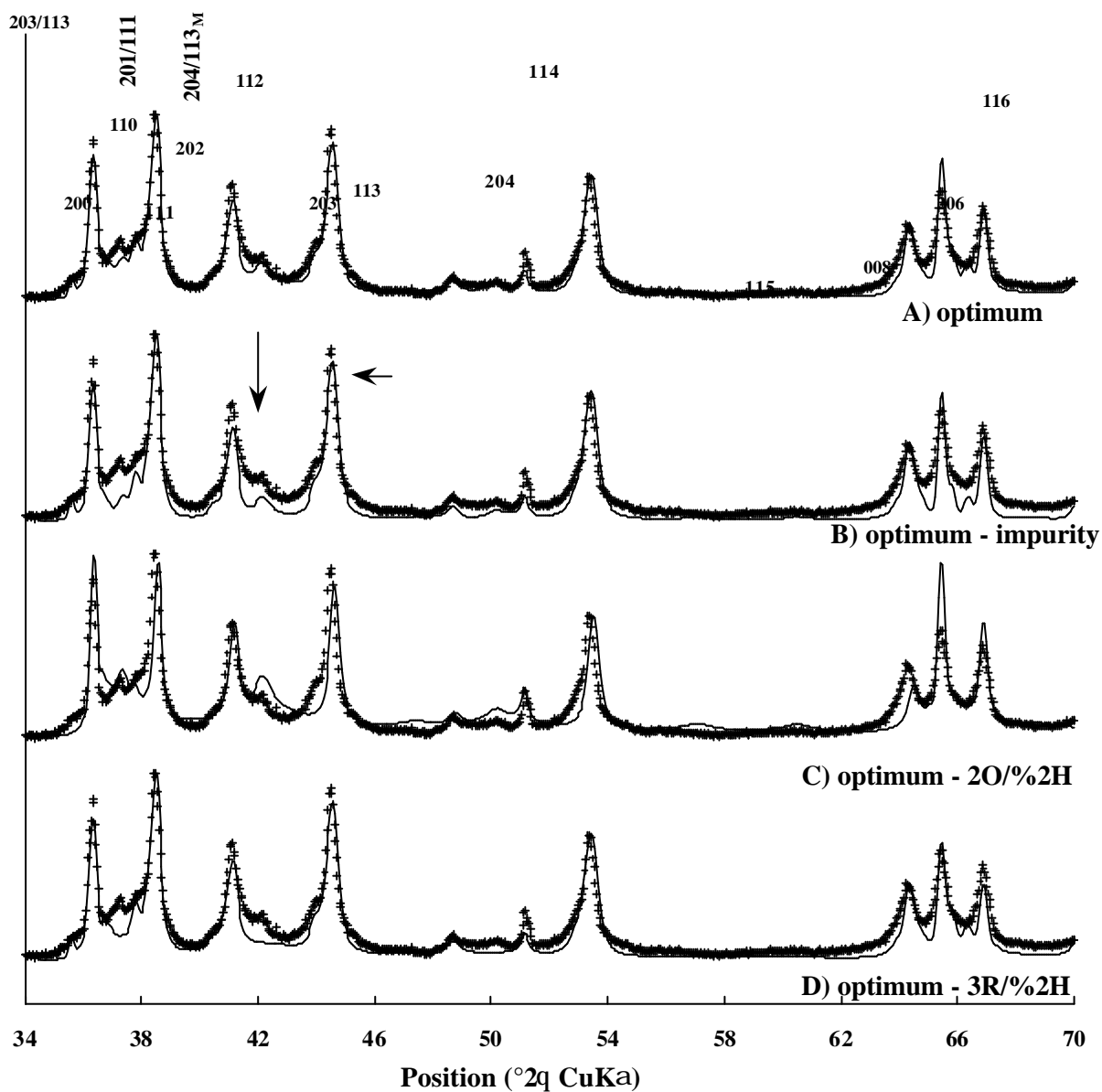


Figure 9.16 : illustration de la nécessité/importance/du rôle de chacune des phases

Phases	Composition			Proportion
	2O	2H	3R	
2O / 2H	60 %	40 %		38 %
2H		100 %		20 %
2H / 3R		70 %	30 %	23 %
3R / 2H		20 %	80 %	8 %

Table 9.9 : Composition et proportion des différentes phases constituant l'échantillon de birnessite KBi-800-het

9.4. Etude des hétérogénéités structurales : synthèse à 700°C

Afin de mieux comprendre l'origine des phases déterminées pour l'échantillon synthétisé à 800°C, nous avons étudié les caractéristiques cristallographiques de la birnessite KBi-700-het synthétisée par pyrolyse du permanganate de potassium à 700°C.

9.4.1. *Indexation – identification des différentes phases*

La comparaison des diffractogrammes de rayons X des birnessites KBi-800-het et KBi-700-het (Figure 9.1) montre dans ce dernier deux phases sont très bien exprimées, et correspondent à des polytypes $2H$ et $3R$. Les réflexions de KBi-700-het ont été indexées en supposant que le maximum situé à $d = 1.426 \text{ \AA}$ avait pour indices 310,020 pour les deux polytypes, et que la période minimum le long de l'axe c^* était 7.144 \AA (Figure 9.17). Les paramètres de mailles, $a = 4.940 \text{ \AA}$, $b = 2.852 \text{ \AA}$, $c = 14.292 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ($a = b\sqrt{3}$) sont identiques pour les deux polytypes (Table 9.10). Cependant, comme pour KBi-800-het, les valeurs $d(20\ell, 11\ell)$ sont légèrement supérieures aux valeurs expérimentales (tables annexe D).

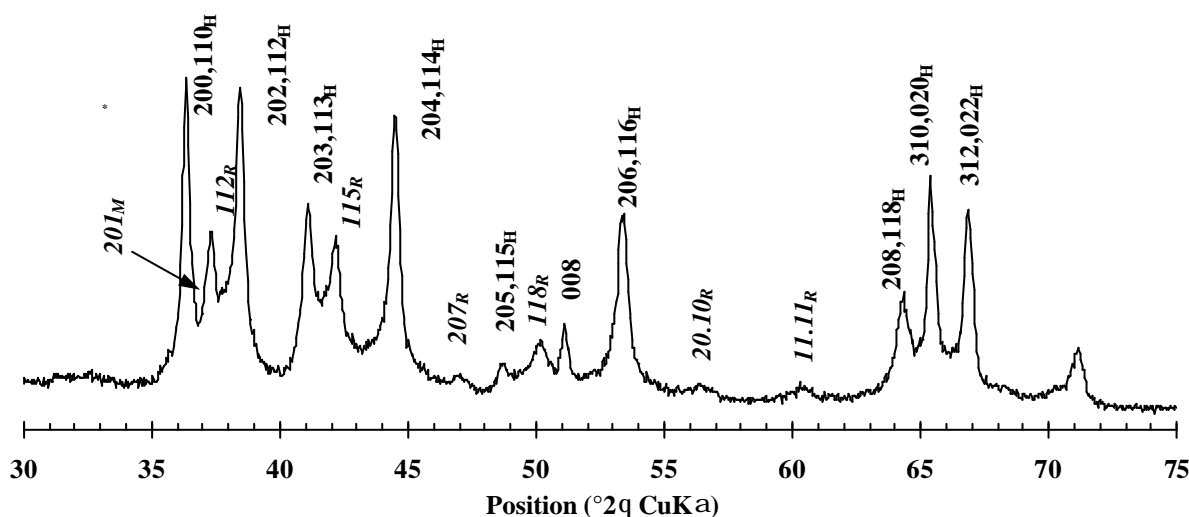


Figure 9.17 : Indexation du diffractogrammes X dans la région 30° - 75° 2θ de KBi-700-het

Phase	a_{ort}	b_{ort}	c	a/b	Mode d'empilement	Déplacement des feuillets
<i>2H</i>	4.940 Å	2.852 Å	14.288 Å	$1.732 = \sqrt{3}$	2 feuillets	0
<i>2O</i>	5.060 Å	2.852 Å	14.288 Å	$1.744 > \sqrt{3}$	2 feuillets	0
<i>3R</i>	4.940 Å	2.852 Å	21.432 Å	$1.732 = \sqrt{3}$	3 feuillets	$-1/3 a$

Table 9.10 : Paramètres de maille des polytypes *2O*, *2H* et *3R* constituant la birnessite KBi-700-het

9.4.2. Simulation de KBi-700 : mélange de phases pures

Dans un souci de simplification, nous avons supposé que les échantillons KBi-800-het et KBi-700-het avaient la même formule structurale dans laquelle les cations Mn^{3+} étaient localisés dans l'espace interfoliaire, les feuillets de KBi-700-het contenant 17% de lacunes en manganèse.

Nous avons considéré dans un premier temps que la birnessite KBi-700-het était constitué de deux polytypes *2H*, et *3R* en proportion 66/33 (Figure 9.18a, b et c).

Cependant, le décalage angulaire, et la distribution asymétrique d'intensité au pied des réflexions $20\ell_{\text{H}}, 11\ell_{\text{H}}$ vers les petits angles (Figure 9.18c) laissent penser que cet échantillon contient également une certaine quantité d'un polytype *2O*. Dans ce cas, les épaulements asymétriques correspondraient aux réflexions $20\ell_{\text{O}}$ de cette phase *2O* (Figure 9.18d) dont les paramètres de maille sont donnés dans la Table 9.10. Le modèle structural considéré est le même que celui décrit pour les feuillets *2O* de l'échantillon KBi-800.

Comme pour KBi-800, la sommation dans différentes proportions des diffractogrammes calculés pour les phases *2O*, *2H* et *3R* régulières ne fournit pas un accord totalement satisfaisant avec le diffractogramme expérimental (Figure 9.18e).

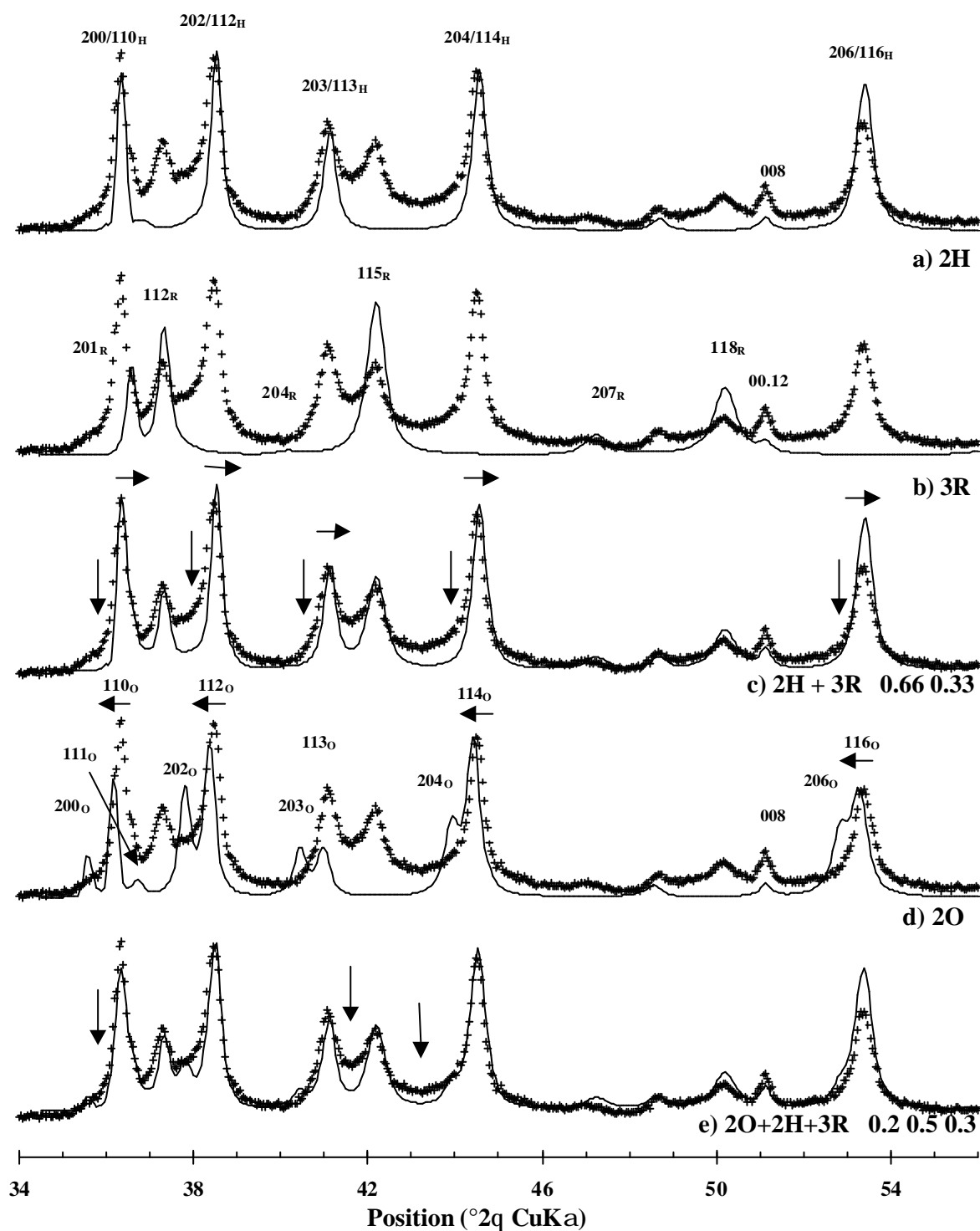


Figure 9.18 : simulation du diffractogramme de KBi-700 : sommation de 3 phases « pures ». (a) polytype 2H, (b) polytype 3R, (c) somme des contributions des polytypes 2H et 3R réguliers dans les proportions 66/33, (d) polytype 2O et (e) somme des contributions des polytypes réguliers 2O, 2H et 3R dans les proportions 20/50/30

9.4.3. Simulation du diffractogramme de KBi-700 en termes de phases interstratifiées

Comme pour KBi-800-het, la qualité de l'accord entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés est considérablement améliorée lorsque l'on considère que la birnessite KBi-700-het est composée d'un mélange dans lequel deux polytypes purs $2H$ et $3R$ coexistent avec deux phases interstratifiées. Dans la première phase, une quantité égale de paires de feuillets hexagonales ($2H$) et orthogonales ($2O$) est interstratifiée de façon aléatoire ($2H/2O$ – Figure 9.19). La seconde phase, $2H/3R$, est le constitué d'une interstratification de 60% de paires hexagonales $2H$ avec 40% de paires de feuillets correspondant au polytype $3R$ (Figure 9.19).

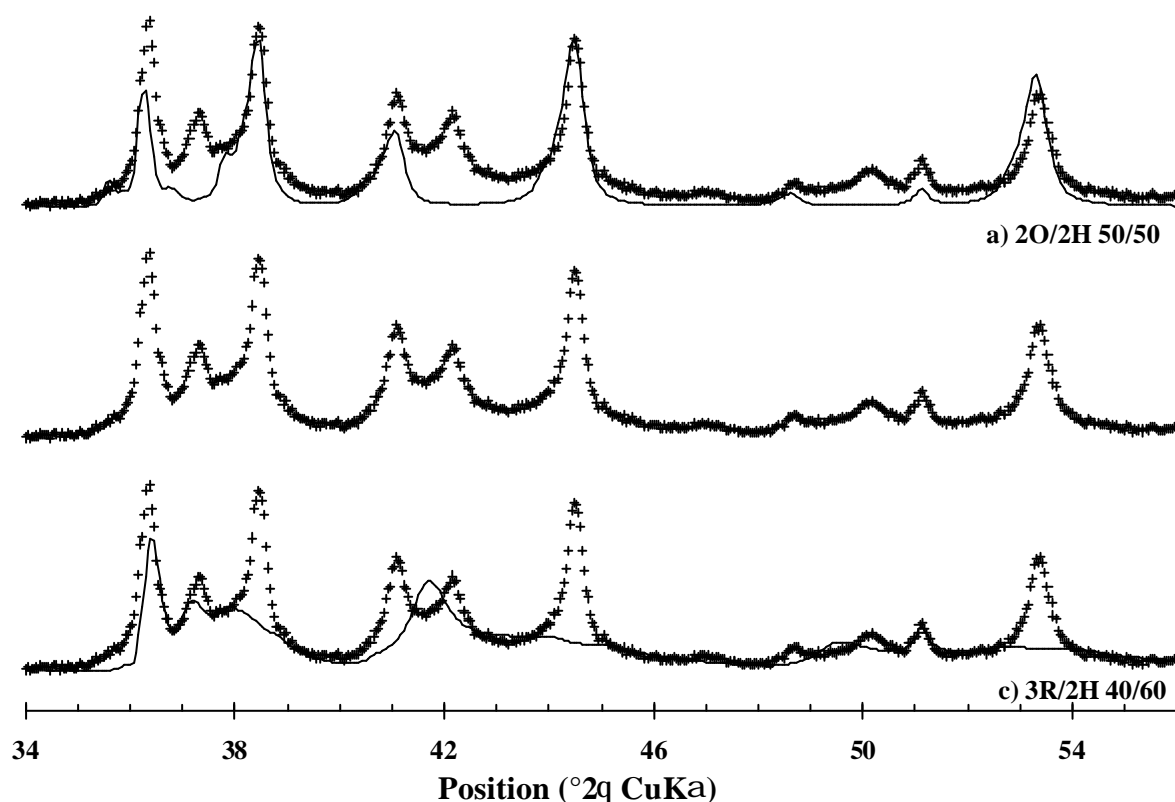


Figure 9.19 : interstratification des différentes phases pour KBi-700

Le meilleur accord a été obtenu pour un mélange contenant 16% de $3R$, 20% de $2H$, 35% de $2H/3R$ et 30% de $2O/2H$ (Figure 9.20). Les Figure 9.20b, c et d illustrent l'importance de chacune des phases régulières ou interstratifiées dont la composition et la proportion dans le mélange est résumée dans la Table 9.11.

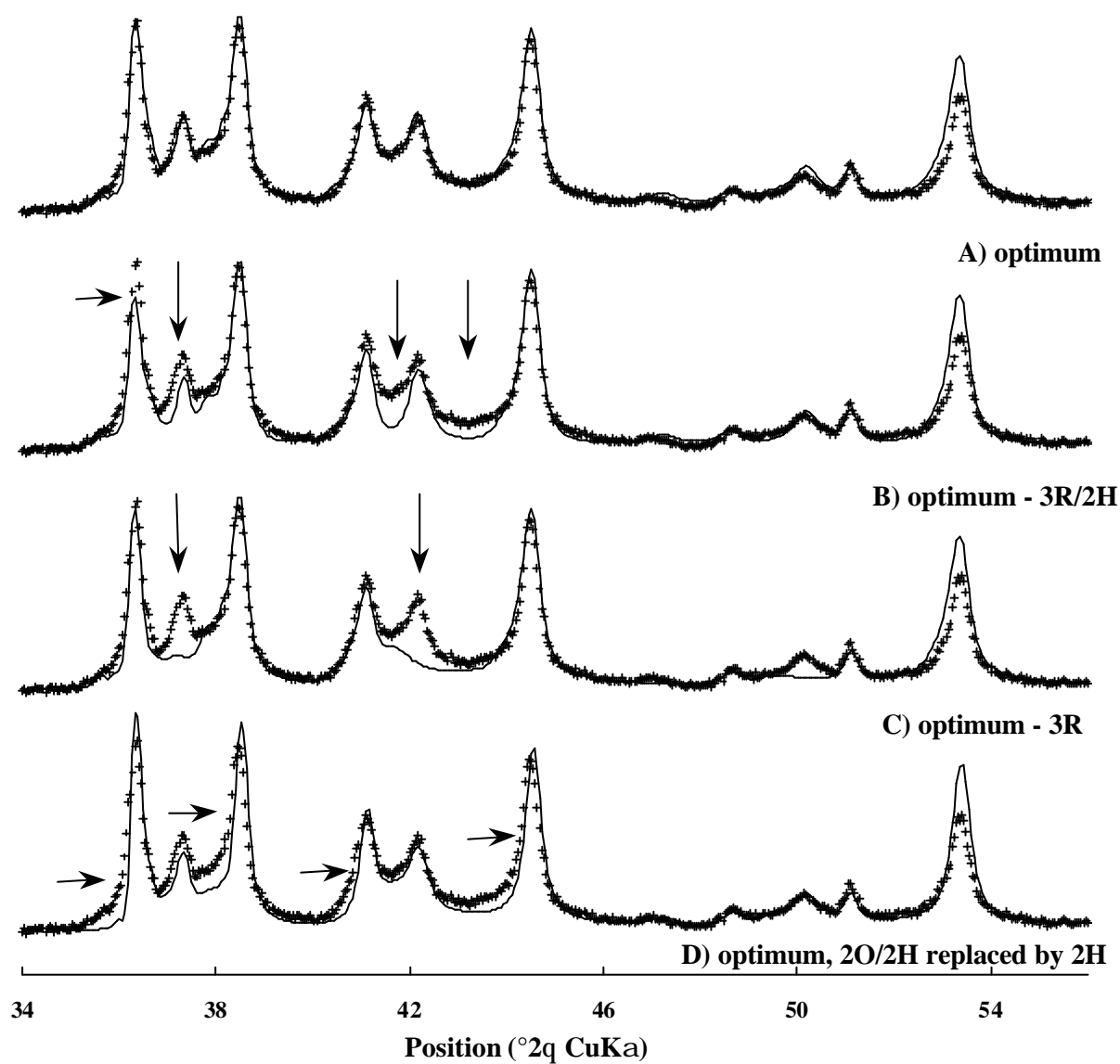


Figure 9.20: illustration du rôle/poids de chaque phase pure ou interstratifiée

Phases	Composition			Proportion
	2O	2H	3R	
2O / 2H	50 %	50 %		30 %
2H		100 %		20 %
2H/3R		60 %	40 %	34 %
3R			100 %	16 %

Table 9.11 : composition et proportion des différentes phases constituant l'échantillon de birnessite KBi-700

9.5. Discussion : Température de formation, et principales caractéristiques structurales des birnessites KBi

La plupart de variétés de birnessite sont synthétisées à des températures peu élevées, entre la température ambiante (oxydation de Mn^{2+}) et 170-400°C (conditions hydrothermales et procédé sol-gel). Kim et al. (1999) ont proposé qu'une augmentation significative de la température jusqu'à 800-1000°C devait permettre la formation de composés de type birnessite de très bonne qualité cristalline, haute-densité et de plus faible surface spécifique, essentielles pour une application en électrochimie. Ces auteurs proposent également qu'une proportion importante de cations K^+ jouant le rôle de pilier pour la structure lamellaire doit inhiber la formation de structures tunnel ou compactes lors des cycles de charge/décharge, et que des conditions hautement oxydante devrait inhiber les transitions vers des suboxydes. A ces températures, un nouveau type structural de birnessite synthétique est obtenu, dans lequel les couches d'octaèdres MnO_6 successives sont tournées les unes par rapport aux autres de 180° autour de l'axe c donnant une structure à deux feuillets extrêmement stables en température.

9.5.1. Rôle décisif de la température de formation sur la structure

Cependant, l'étude structurale des birnessites potassiques KBi obtenues à 800°C et 1000°C avait été restreinte à l'élaboration de modèles idéalisés (Kim et al. 1999; Kim et al. 2000). Nos résultats montrent au contraire que la température joue un rôle décisif pour le mode d'empilement des feuillets, de même que pour la composition des feuillets et espaces interfoliaires. En particulier, l'augmentation de la température de 200°C à 1000°C est accompagnée par une transformation structurale complexe, d'une phase vers une autre, par l'intermédiaire de variétés le plus souvent interstratifiées.

Dans la région angulaire 5°-30° 2 θ , les diffractogrammes contiennent, indépendamment de la température de formation, deux réflexions basales 001 et 002, dont les valeurs d correspondent à la période minimum le long de l'axe c^* perpendiculaire aux feuillets. L'augmentation de la température de formation diminue à peine cette période de 7.15 Å (200°C) à 7.12 Å (1000°C), mais conduit à une forte diminution de leur largeur à mi-hauteur (Figure 9.22). Les valeurs d supérieures des réflexions basales pour les birnessites

KBi obtenues à relativement basse température, sont liées à la faible épaisseur des domaines de diffusion cohérente.

Les réflexions non basales $hk\ell$ apparaissent dans la région $35-90^\circ$. Chaque augmentation de température de $100-200^\circ\text{C}$ est accompagnée d'une modification du diffractogramme de l'échantillon correspondant. Par exemple, à 200°C la structure de KBi-200 est turbostratique, comme les smectites : son diffractogramme ne contient que des réflexions basales et des bandes de diffraction $20,11$ et $31,02$ non résolues. Lorsque la température augmente de 200°C à 400°C , l'échantillon KBi-400 présente aussi un très bas niveau d'ordre structural, bien que la largeur des réflexions basales 00ℓ aient diminué de moitié, et que des modulations très larges de l'intensité apparaissent aux positions 44.5° (2.034 \AA) et 50.2° (1.816 \AA), en plus des bandes hk 2D, reflétant une tendance des feuillets à avoir un empilement ordonné. La structure turbostratique de KBi-200 est en fait partiellement remplacée par une phase de type $3R$ très désordonnée (Figure 9.21 et Figure 9.23).

Comme nous pouvons le remarquer sur les Figure 9.21 et Figure 9.22, l'ordre structural de la phase $3R$ augmente significativement à partir de 600°C : les réflexions 112_R , 115_R et 118_R (ainsi que les 00ℓ) deviennent plus fines et plus intenses. En même temps, à ces températures on observe la formation du polytype $2H$: la température devient suffisamment élevée pour permettre la formation de cette structure à deux feuillets caractérisée par l'alternance de l'orientation des couches octaédriques.

Une analyse détaillée des échantillons synthétisés à une température supérieure à 600°C révèle quelques tendances dans les transitions de phase qui s'opèrent, reflétant une cinétique dans la formation des nouvelles phases et le remplacement des empilements de feuillets moins stables par d'autres plus stables lorsque la température de synthèse croît.

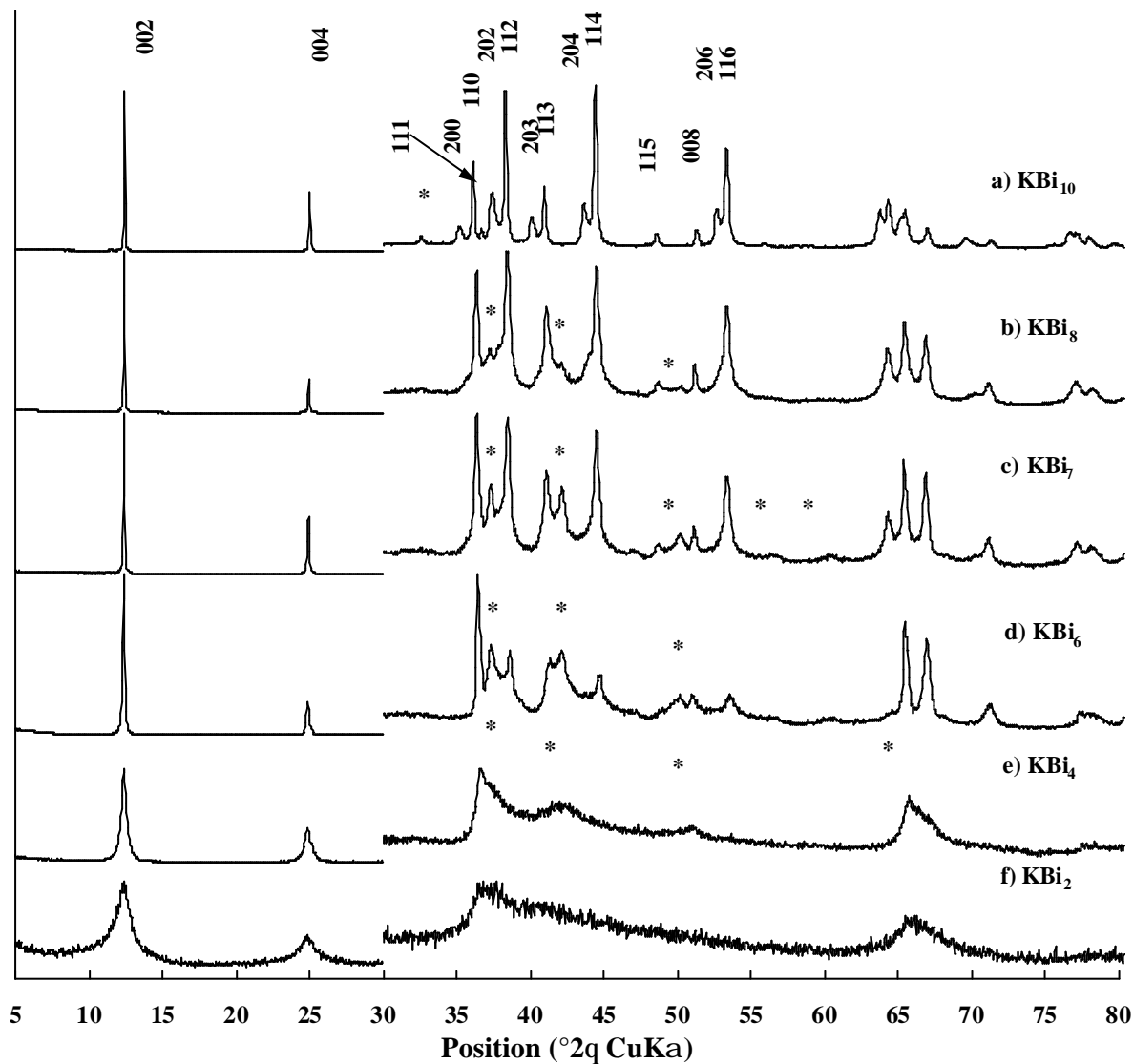


Figure 9.21: variation des XRD en fonction de la température de synthèse

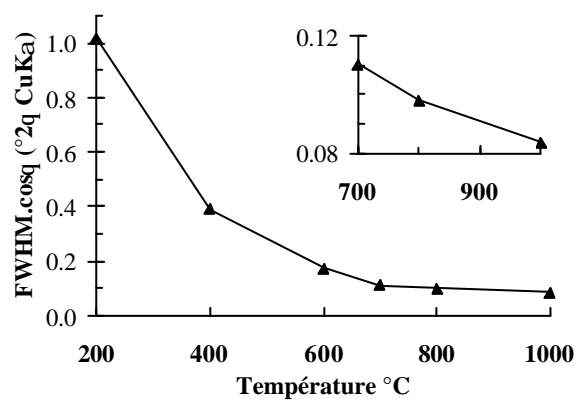


Figure 9.22 : Evolution de la position angulaire (ou distance interréticulaire) des réflexions basales (a), et de leur largeur à mi-hauteur corrigée (b).

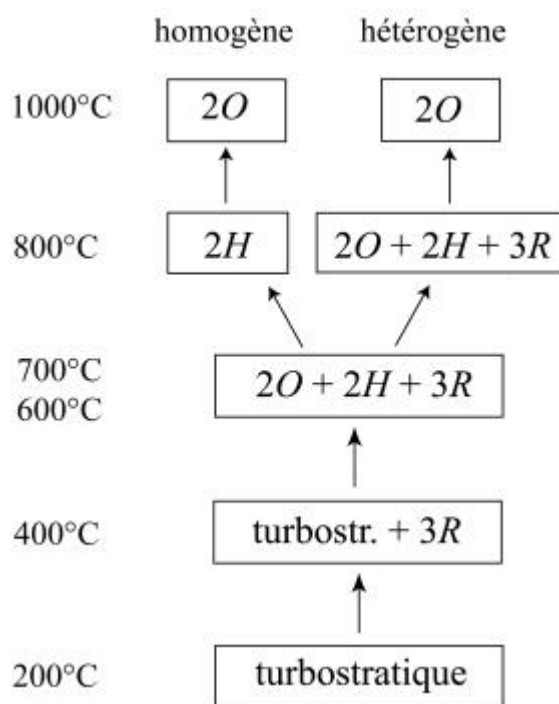


Figure 9.23 : Organigramme synthétique illustrant la transformation de phase entre 200°C et 1000°C

9.5.2. Hétrogénéités structurales

La comparaison détaillée des phases interstratifiées composant les échantillons KBi-700 et KBi-800 (Table 9.12) permet d'affiner cette description. Les deux échantillons contiennent quatre phases principales et l'augmentation de la température de 700°C à 800°C s'accompagne d'importantes modifications dans la composition et la structure des phases : la phase $3R$ de l'échantillon KBi-700 se transforme en une phase interstratifiée $3R/2H$ dans l'échantillon KBi-800, contenant 20% de paires hexagonales $2H$ (Figure 9.25). La transformation s'accompagne aussi d'une augmentation de la proportion de paires $2H$ dans la phase interstratifiée $2H/3R$, de 60% à 70%, et des paires de feuillets orthogonaux $2O$ dans la phase $2O/2H$, de 50% à 60%.

KBi-700	KBi-800
$3R$	$3R/2H$ 80 / 20
$2H/3R$ 60 / 40	$2H/3R$ 70 / 30
$2H$	$2H$
$2O/2H$ 50 / 50	$2O/2H$ 60 / 40

Table 9.12 : Tableau des transformations de phases entre 700°C et 800°C : composition de chaque phase

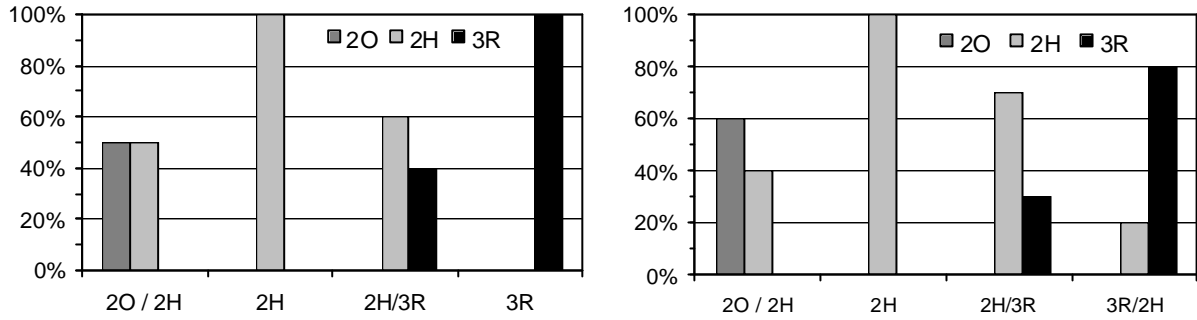


Figure 9.24 : Comparaison de la composition des phases interstratifiées dans le mélange optimum de (a) KBi-700-het, et (b) KBi-800-het

L'organigramme, Figure 9.25, résume l'évolution des phases en avec la température de synthèse. A très haute-température, deux cas ont été distingués : des conditions de synthèse homogènes conduisant à des échantillons de birnessite composés d'une seule phase régulière (chapitre 8), et des conditions plus hétérogènes conduisant à un mélange de phases pouvant être désordonnées (ce chapitre).

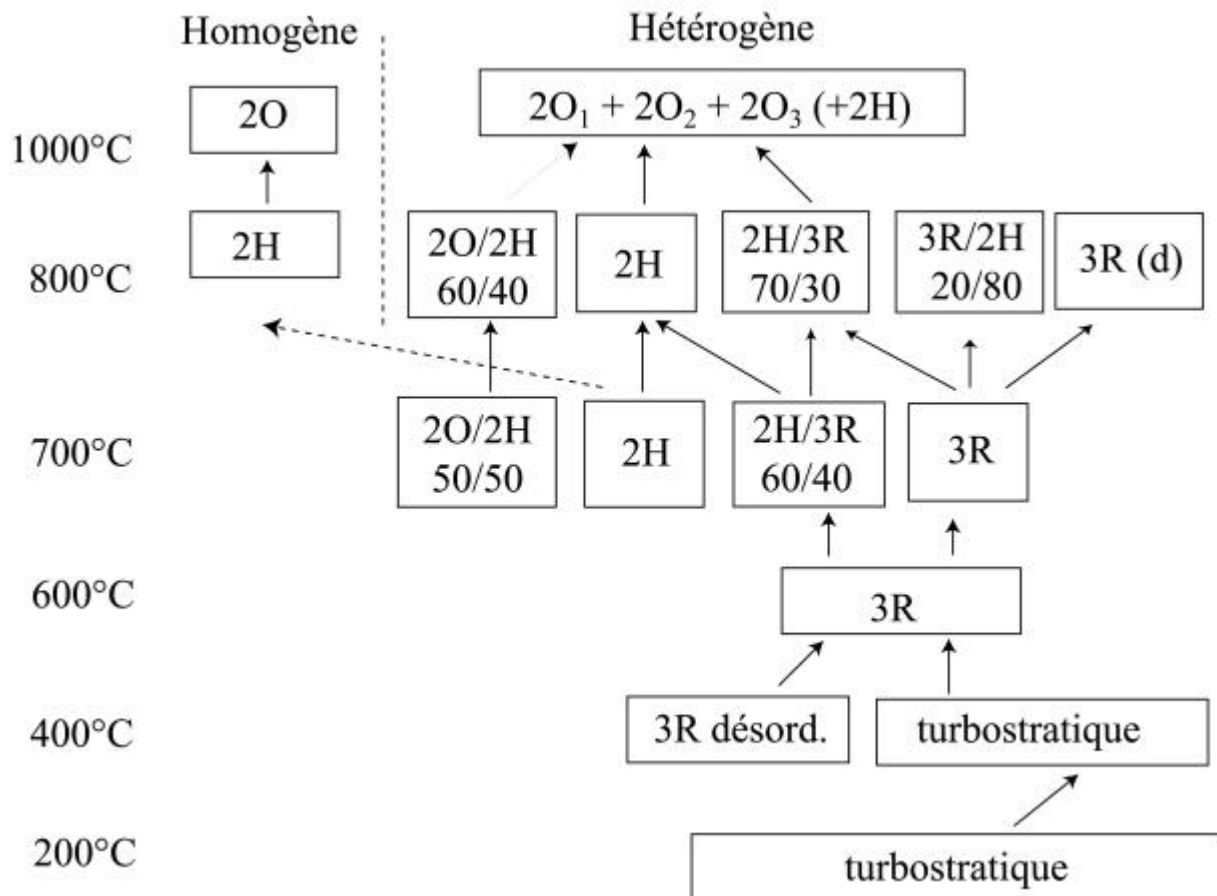


Figure 9.25 : Organigramme détaillé de la transformation de phases entre 200°C et 1000°C

La tendance générale dans les changements de modes d'empilement semble consister en la diminution du mode d'empilement $3R$ et l'augmentation des paires de feuillets $2H$ puis $2O$. La variation du contenu des différentes phases confirme cette conclusion. Du fait du remplacement des paires de feuillets d'un type par un autre, 16 % des phases $3R$ et 34 % des phases $2H/3R$ dans KBi-700 sont remplacées par 8 % de $3R/2H$ et 23 % de phase $2H/3R$. Par conséquent, le contenu en empilements $2H$ et $2O/2H$ augmente donc significativement, de 20 à 30 % et de 30 à 38 % respectivement (Table 9.12).

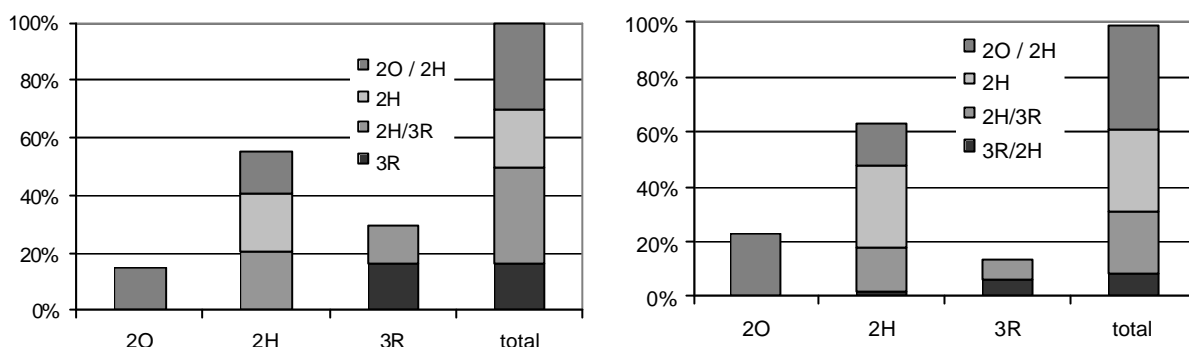


Figure 9.26 : Comparaison de l'importance de chaque phase interstratifiée dans le mélange optimum de (a) KBi-700-het, et (b) KBi-800-het

Si l'on considère la quantité des types de feuillets dans chaque phase interstratifiée, ainsi que la proportion de chaque phase dans les échantillons de KBi-700 et KBi-800 (Table 9.13), on peut aisément calculer que le nombre de paires de feuillets $3R$, $2H$ et $2O$: 0.396 : 0.554 : 0.150 pour KBi-700 et 0.133 : 0.623 : 0.228 pour KBi-800. Il ressort de ce calcul que les proportions relatives que l'augmentation des phases $2H$ et $2O/2H$ est due à la disparition progressive du mode d'empilement $3R$ des feuillets.

L'hétérogénéité de phase disparaît quasiment à 1000°C. Les cristaux de KBi-1000 sont décrits seulement par le polytype $2O$. On ne peut cependant totalement exclure la présence d'une petite proportion d'un polytype $2H$, mais la symétrie de ces feuillets est alors le résultat du désordre orientationnel des cations Mn^{3+} foliaire. Le remplacement des mélanges de phases pures $3R$ et $2H$ et de phases interstratifiées $3R/2H$, $2H/3R$ et $2O/2H$, observés dans les échantillons KBi-700 et KBi-800, par le polytype $2O$ à 1000°C peut être considéré comme une preuve de l'état métastable des phases $3R$ et $2H$ par rapport au polytype $2O$.

9.5.3. Hétérogénéités chimiques

L'élévation de la température de formation ne modifie pas seulement le mode d'empilement des feuillets, mais également leurs caractéristiques cristallo-chimiques et celles de l'espace interfoliaire des phases KBi. En particulier, une augmentation de la température de 800° à 1000°C multiplie, selon l'homogénéité de l'échantillon, par deux ou trois la quantité de cations Mn^{3+} dans KBi-1000 (0.08-0.14 *vs.* 0.24).

De plus, les feuillets du polytype *2O* et des fragments A des phases *2O/2H* ne contiennent pas (ou très peu) de lacunes, tandis que ceux des polytypes *2H* et *3R*, ou des fragments *3R* et *2H* des phases interstratifiées, contiennent une quantité importante de sites octaédriques vacants (jusqu'à 17%). Le déficit de charge dû à ces lacunes est partiellement compensé par la présence de cations Mn^{3+} dans l'espace interfoliaire. A 1000°C, les cations Mn^{3+} sont beaucoup plus nombreux et sont localisés dans le feuillet qui n'est pas lacunaire. L'organisation particulière de ces octaèdres Mn^{3+} , systématiquement allongés selon l'axe *a*, en rangées parallèles à l'axe *b* permet de minimiser les contraintes occasionnées par la distorsion des octaèdres Mn^{3+} par effet Jahn-Teller (*cf* § 8.5.4.1). Les structures *2O*, *2H* et *3R* ont donc des contenus et distribution d'espèces interfoliaires très différentes. L'espace interfoliaire du polytype *2O* est homogène, et contient seulement des cations K^+ et des molécules d'eau, tandis que ceux des polytypes de *2H* et *3R*, et des phases interstratifiées *2H/3R*, *3R/2H* et *2O/2H* sont hétérogènes, et contiennent, en plus de K^+ et H_2O , des cations Mn^{3+} en coordination octaédrique.

9.5.4. Origine du déficit de charge foliaire et symétrie du feuillet

L'échantillon KBi-1000-het, constitué d'un mélange de polytypes *2O*, contient une large proportion de cations Mn^{3+} (0.24). Ces cations sont ségrégés en rangées parallèles à l'axe *b*, et alternant avec des rangées de Mn^{4+} le long de l'axe *a* selon la super-période $A = 3a$, induisant une distorsion du feuillet selon cet axe, comme c'est le cas pour KBi-1000-hom et les birnessites monocliniques et tricliniques.

En revanche, l'échantillon KBi-800-het est constitué de trois polytypes différents *2O*, *2H* et *3R*. Les différences fondamentales entre ces polytypes sont les différentes symétries du feuillet et de sources de charge foliaire négative. Les feuillets du polytype *2O* sont non-lacunaires, et leurs mailles élémentaires, orthogonales ($a > b\sqrt{3}$), contiennent une grande

quantité de cations Mn^{3+} , responsables de la charge négative du feuillet ainsi que de sa distorsion. Au contraire, dans les polytypes $2H$ et $3R$, les feuillets ont une symétrie hexagonale ($a_{\text{ort}} = b\sqrt{3}$) et la source principale de leur charge négative est liée à la formation de lacunes octaédriques dans leurs feuillets.

Pour comprendre la migration des cations Mn^{3+} dans l'espace interfoliaire, essayons de voir ce qui se passe pendant la synthèse au moment de la cristallisation. A haute température, lorsque la structure lamellaire est formée, les cations Mn^{3+} doivent être répartis de façon totalement aléatoire dans le feuillets. Lors du refroidissement, une probable réorganisation de ces cations, dont les octaèdres sont déformés par effets Jahn-Teller, s'opère par migration dans des sites voisins. Lorsque la concentration en cations Mn^{3+} est élevée, ceux-ci sont assez proches les uns des autres et cette migration peut donc conduire à une ségrégation en rangées parallèles à l'axe b , ces octaèdres déformés étant de plus systématiquement allongés selon la direction a . Au contraire, lorsque ces cations Mn^{3+} sont présents en moindre proportion, ceux-ci peuvent être distribués de façon aléatoire loin les uns des autres et cette ségrégation ne peut s'opérer efficacement. La migration de ces cations Mn^{3+} du feuillet vers l'espace interfoliaire apparaît alors comme étant la solution la moins coûteuse en énergie pour le système. En raison de cette migration, les feuillets des polytypes $2H$ et $3R$ de KBi-800-het ont une charge foliaire élevée et une symétrie hexagonale.

Les feuillets de ces deux polytypes peuvent être comparés à ceux du polytype $1H$, par exemple de la birnessite HBi (Lanson et al. 2000; Lanson et al. 2002b). Ceux-ci, de symétrie hexagonale, sont lacunaires certes mais contiennent pourtant 11% de cations Mn^{3+} . L'argumentation utilisée plus haut pour expliquer la migration des cations Mn^{3+} dans l'espace interfoliaire pour les polytypes $2H$ et $3R$ semble être mise en défaut. Cependant, les échantillons HBi ont été obtenus après équilibre à bas pH de la birnessite sodique triclinique. La proportion de cations initialement présente dans les feuillets est élevée, est responsable de la perte de la symétrie hexagonale. Lors de l'équilibre à bas pH, une réaction de dismutation a lieu, et est responsable de la migration de la moitié des cations Mn^{3+} dans l'espace interfoliaire. Le feuillet devient alors lacunaire, et leur symétrie devient hexagonale malgré la présence *in fine* de 11 % de Mn^{3+} foliaires. Ceux-ci n'ont pas la possibilité de migrer dans l'espace interfoliaire, mais restent suffisamment éloignés les uns des autres dans le feuillet pour que les distorsions engendrées par l'effet Jahn-Teller puissent être absorbées par le réseau d'atomes d'oxygènes. Ce phénomène semble se produire également pour KBi-1000-hom équilibré à pH 4.

9.6. Commentaire sur les hétérogénéités structurales des birnessites

KBi synthétisées à différentes températures

Les résultats obtenus de ce chapitre et le précédent montrent que les homogénéités / hétérogénéités structurales de KBi obtenues à 800°C et 1000°C dépendent fortement de l'homogénéité / hétérogénéité des conditions thermiques dans l'échantillon lors de la pyrolyse du permanganate KMnO_4 durant la synthèse.

9.6.1. Influence des conditions de synthèse

Les échantillons les plus homogènes ont été obtenus lorsque nous avons utilisé un creuset de porcelaine plat recouvert d'une très fine couche de poudre $\text{KMnO}_4 < 50 \mu\text{m}$ (densité surfacique $\sim 270 \text{ g/cm}^2$). L'échantillon KBi-1000-hom synthétisé dans de telles conditions est constitué d'une phase $2O$ régulière. Lorsque l'épaisseur de la couche de KMnO_4 est multipliée par un facteur trois par exemple ($\sim 800 \text{ mg/cm}^2$), l'échantillon est la somme de plusieurs variétés au moins correspondant au même polytype $2O$, mais avec des paramètres de maille légèrement différents. Dans de telles conditions, une étude structurale détaillée de chaque composant par la technique d'affinement Rietveld était impossible.

Une dépendance similaire de l'hétérogénéité de phase par rapport à l'épaisseur de poudre de KMnO_4 est observée à 800°C. En particulier, après décomposition d'une très fine couche, l'échantillon de birnessite KBi-800-hom consiste en une phase $2H$ quasi non-défectueuse, avec uniquement une impureté $3R/2H$ (65 / 35) extrêmement mal cristallisée qui n'a pas été quantifiée – § 8.4.4.). Une augmentation de l'épaisseur de la couche de permanganate (1 cm de poudre *vs.* 2 mm), en utilisant un creuset de forme creuse classique à la place d'un creuset plat, est accompagnée par une augmentation dramatique de l'hétérogénéité de phase des échantillons de KBi-800-het (Figure 9.2b), lesquels consistent en un mélange de phases $2H$ et $3R$ et de diverses phases interstratifiées (Table 9.9).

9.6.2. Analyse des largeurs de raies – critères d'hétérogénéités

Dans les structures tridimensionnelles, l'élargissement des réflexions hkl peut être causé par deux sources principales (Klug et Alexander 1974). Un élargissement appelé

« crystal-size broadening » est causé par la dimension finie, et relativement petite, du domaine de diffusion cohérente dans un cristal réel, et s'accompagne d'un accroissement des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des réflexions, proportionnel à $1/\cos\theta$. Donc, après correction du facteur $\cos\theta$, les réflexions hkl (pour des valeurs hk données) d'une phase parfaitement périodique ont une largeur à mi-hauteur identique et indépendante de l'indice ℓ .

De ce point de vue, il est intéressant de comparer les variations de largeurs à mi-hauteur, corrigées par le facteur $\cos\theta$, des réflexions 20ℓ et 11ℓ des échantillons de birnessite KBi-1000-hom (Figure 9.27a) et KBi-1000-het (Figure 9.27b). La Figure 9.27 montre que les largeurs FWHM corrigées des réflexions 11ℓ sont pratiquement constantes pour KBi-1000-het pour KBi-1000-hom. Au contraire, les réflexions 20ℓ sont très larges pour les petites valeurs de ℓ et décroissent de manière importante avec ℓ pour KBi-1000-het, tandis que les largeurs des raies 20ℓ de KBi-1000-hom sont similaires à celles des raies 11ℓ , et varient peu.

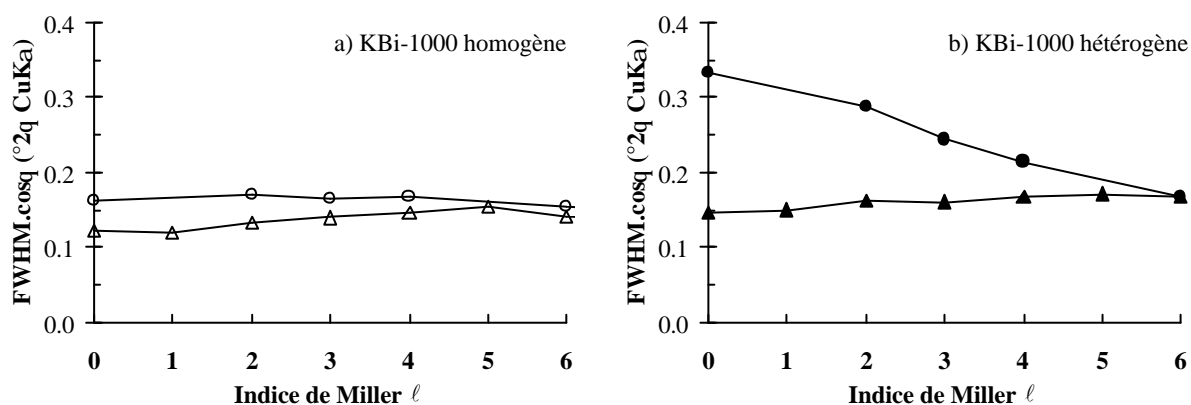


Figure 9.27 : Variation des largeurs à mi-hauteur corrigées du facteur $\cos q$ des raies 20ℓ (cercles) et 11ℓ (triangles) avec l'indice de Miller ℓ . (a) KBi-1000-hom, (b) KBi-1000-het

Comme nous l'avons montré, l'hétérogénéité de KBi-1000 consiste en la coexistence de trois variétés $2O$ (au moins) ayant des paramètres de maille a et b légèrement différents, mais les mêmes valeurs $d(11\ell)$. Ceci signifie que, dans le réseau réciproque, les bâtonnets 11 de ces variétés coïncident, tandis que les bâtonnets 20 sont proches les uns des autres le long de l'axe a^* .

Considérons maintenant les effets de diffraction qui devraient être observés dans ce cas particulier. Par convention, les effets de diffraction de rayons X sur poudre dans l'espace réciproque sont considérés par rotation du réseau réciproque par rapport à une sphère d'Ewald

fixe. Brindley et Méring (1951) proposent une vision équivalente de la diffraction de poudre dans laquelle le réseau réciproque est fixe alors que le rayon de la sphère d'Ewald est élargi de façon continue. Dans ce cas, l'intensité de la réflexion $hk\ell$ est la somme des intensités des nœuds du réseau réciproque localisés à la surface de la sphère d'Ewald dont le rayon est égal à $1/d$ tel que $1/d_1 < 1/d < 1/d_2$ (Figure 9.28a).

Appliquons cette approche pour analyser les profils des réflexions dans le cas d'un mélange physique de phases ayant des paramètres de maille a et b légèrement différents. Le réseau réciproque d'un cristal lamellaire peut être représenté par une série de bâtonnets hk parallèles à l'axe c^* le long desquels la distribution d'intensité permet de définir les différentes réflexions $hk\ell$ (Plançon 1976). La Figure 9.28b montre deux bâtonnets réciproques et localisés à proximité immédiate l'un de l'autre, puisqu'ayant les mêmes indices hk . Après intégration de l'intensité sur chacun des bâtonnets et addition des deux contributions, les réflexions hk sont de plus en plus fines avec l'augmentation de l'indice ℓ .

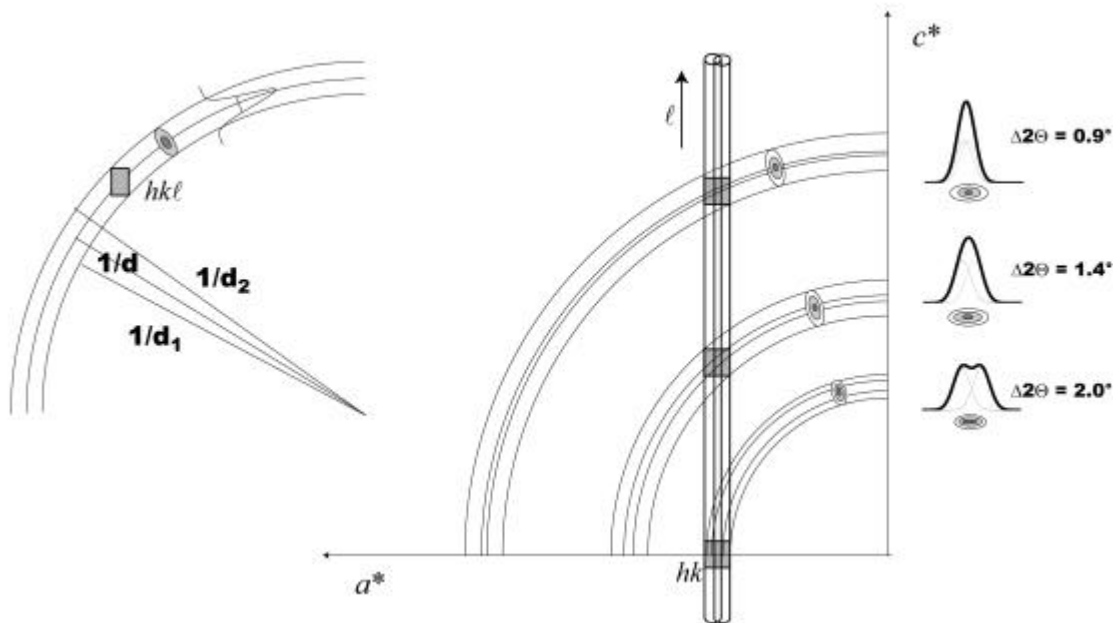


Figure 9.28 : Diffraction par un nœud $hk\ell$ interceptant la sphère d'Ewald de rayon $1/d_1 < 1/d < 1/d_2$. (b) Evolution des largeurs de raies avec ℓ dans le cas de deux bâtonnets hk proches dans le réseau réciproque

Ainsi, la diminution des largeurs à mi-hauteurs des raies 20ℓ avec la valeur ℓ pour l'échantillon hétérogène KBi-1000-het (Figure 9.27b) peut être considérée comme une évidence supplémentaire et indépendante de l'existence de cristaux ayant des paramètres de maille a légèrement différents. La non-dépendance de la largeur des raies 11ℓ avec ℓ

s'explique par le fait que, malgré l'existence de paramètres a et b légèrement différents, toutes les variétés 20ℓ ont les mêmes valeurs $d(11\ell)$ et que les bâtonnets 11 dans l'espace réciproque sont superposés.

Nous pouvons conclure que la relation des largeurs à mi-hauteur des raies 20ℓ et 11ℓ avec ℓ peut être utilisée comme un critère supplémentaire pour caractériser l'hétérogénéité des échantillons de birnessite KBi.

9.6.3. Origine de l'hétérogénéité structurale de la birnessite KBi-1000

Le chauffage non-homogène des cristaux de KMnO_4 à 1000°C conduit à la formation de trois types au moins de micro-cristaux individuels, ayant des paramètres de maille a et b légèrement différents, mais des caractéristiques structurales similaires. Les rapports a/b de ces micro-cristaux varient entre 1.783 et 1.800 (Table 9.5), suite à la distorsion du feuillet induite par l'effet Jahn-Teller qui affecte les octaèdres Mn^{3+} foliaires.

Deux hypothèses peuvent expliquer cet éventail de paramètres de maille. L'une d'elle est que les fluctuations locales des conditions réductrices dans lesquelles les micro-cristaux de birnessite KBi-1000-het se sont formés conduisent à la formation de quantités variables de cations Mn^{3+} dans les différents micro-cristaux. Selon l'autre hypothèse, les micro-cristaux individuels contiennent approximativement la même quantité de cations Mn^{3+} , mais ces cristaux diffèrent les uns des autres par la distribution d'orientation de l'axe d'élongation des octaèdres Mn^{3+} . Dans ce cas, dans les micro-cristaux dont le rapport des paramètres de maille a/b est le plus grand, la quasi totalité des octaèdres Mn^{3+} est allongée selon l'axe a , tandis que dans les micro-cristaux ayant un rapport a/b plus faible, la direction d'élongation des octaèdres Mn^{3+} de certains micro-cristaux forment des angles de $\pm 120^\circ$ avec l'axe a . Une telle désorientation des octaèdres Mn^{3+} doit alors induire un accroissement du paramètre de maille b et d'une diminution de a , ce qui est cohérent avec la position unique des réflexions 11ℓ , ce qui n'était pas le cas dans la première hypothèse.

Afin d'essayer de mieux appréhender l'origine de cette hétérogénéité structurale, le diffractogramme de KBi-1000-het a été enregistré à 350°C *in situ*. Comme pour KBi-1000-hom-350, la symétrie des feuillets de KBi-1000-het-350 est hexagonale (Figure 9.29). Cette transition avait été attribuée (§ 8.5.4) soit à une redistribution des électrons de valence des cations Mn hétérovalents (disparition de l'effet Jahn-Teller, ou réorganisation des cations

Mn^{3+} dans le feuillet), soit à une désorientation aléatoire des axes d'élongation des octaèdres Mn^{3+} dans les trois directions formant un angle de $n120^\circ$ avec l'axe a . Les valeurs des paramètres b , plus élevées à 350°C (2.87-2.89Å) qu'à température ambiante (2.840-2.855Å), nous avait permis de prouver que la distorsion du réseau était induite par la présence de cations Mn^{3+} dans le feuillet.

	a	b	c	a/b
KBi-800-het-350	4.980 Å	2.876 Å	12.996 Å	$\sqrt{3}$
KBi-1000-het-350	5.014 Å	2.895 Å	12.920 Å	$\sqrt{3}$
KBi-1000-hom-350	5.014 Å	2.895 Å	12.848 Å	$\sqrt{3}$

Table 9.13 : Paramètres de maille des polytypes $2H$ des différents échantillons de birnessites KBi, à 350°C

Nous venons de voir que la mesure de la variation des largeurs à mi-hauteur des réflexions hkl en fonction de l'indice ℓ pouvait nous permettre de choisir l'alternative la plus probable. La Figure 9.29 montre que les valeurs de largeur à mi-hauteur FWHM des réflexions $20\ell, 11\ell_{2H}$ mesurées pour KBi-1000-hom et KBi-1000-het évoluent de façon identique pour les deux échantillons, et sont quasiment indépendantes de la valeur ℓ après soustraction de la contribution de la longueur d'onde $K\alpha_2$.

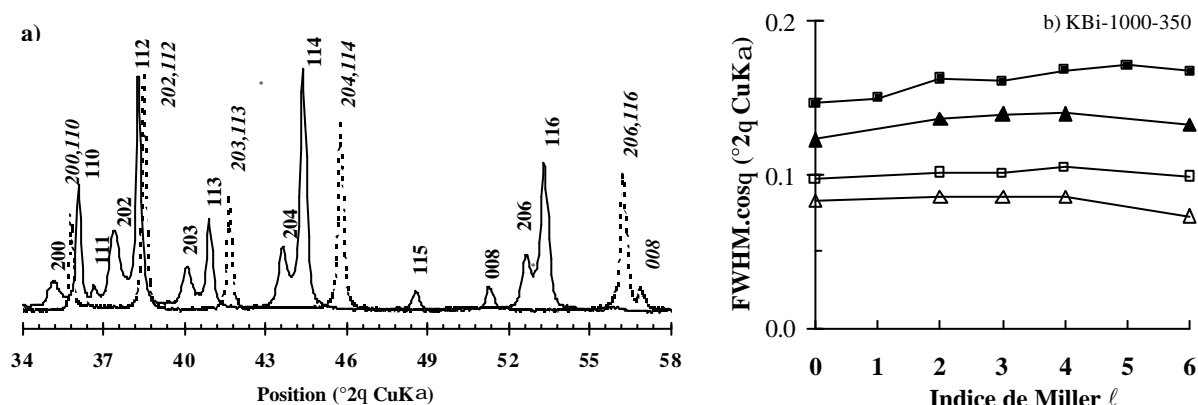


Figure 9.29 : (a) Comparaison des diffractogrammes X de KBi-1000-het enregistrés à 25°C (trait plein) et 350°C (pointillés). (b) Variation des largeurs corrigées des réflexions $20\ell, 11\ell_{2H}$ de KBi-1000-het-350 (carrés) et KBi-1000-hom-350 (triangles). Les symboles pleins correspondent aux données obtenues en tenant compte de la radiation $\text{CuK}\alpha_1 + \text{CuK}\alpha_2$, tandis que les symboles vides représentent les largeurs corrigées après suppression/soustraction de la contribution $\text{CuK}\alpha_2$.

Or, si le contenu en cations Mn^{3+} était différent dans chaque cristallite, l'échantillon KBi-1000-350 serait constitué de feuillets de symétrie hexagonale, possédant des paramètres $a = b\sqrt{3}$ également différents. Dans ce cas, au regard de la discussion du § 9.5.2, les bâtonnets $20\ell, 11\ell_{2H}$ de chaque cristallites ne seraient que partiellement superposés dans l'espace réciproque. Nous devrions alors observer alors une décroissance de la largeur corrigée des réflexions lorsque l'indice ℓ . La quasi invariance de la valeur FWHM avec ℓ peut donc être considérée comme un argument en faveur d'un contenu identique en cations hétérovalents Mn^{3+} et Mn^{4+} dans tous les micro-cristaux des échantillons de birnessite KBi-1000-het. Il ressort de cette discussion, que les cristallites de $2H$ éventuellement présents dans l'échantillon à 25°C (§ 9.2.2.3) contiendraient une quantité de Mn^{3+} folaire importante (valeur $b = 2.870 \text{ \AA}$ importante à 25°C – Table 9.2), dont l'orientation de l'axe d'élongation est totalement aléatoire (pas de décroissance des valeurs FWHM avec ℓ à 350°C).

L'analyse des conséquences du traitement thermique appliqué à l'échantillon KBi-1000-hom supporte également cette conclusion. En effet, nous avons signalé au chapitre précédent (§ 8.3.4) que, si la transformation de phase $2O \rightarrow 2H$ avec la température était réversible, le traitement thermique à 350°C avait pour conséquence un élargissement significatif des réflexions $20\ell_{2O}$ de KBi-1000-hom après retour à température ambiante (Figure 9.30).

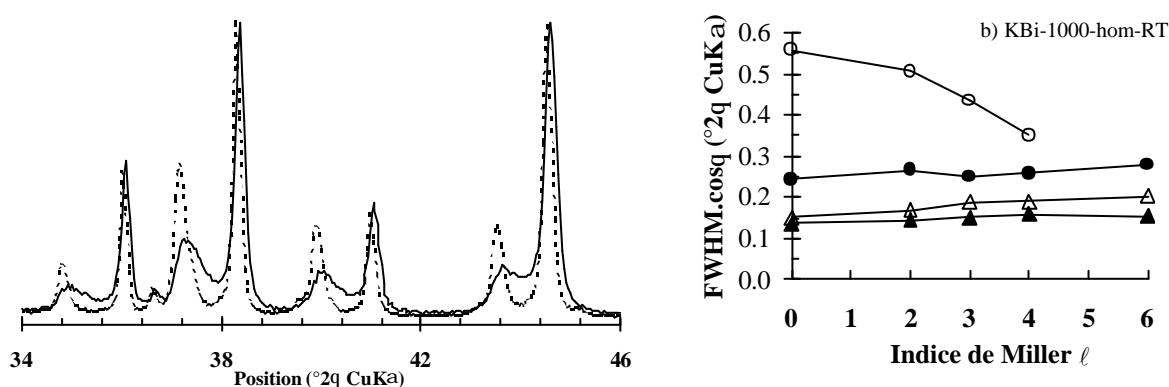


Figure 9.30 : (a) Comparaison des diffractogrammes X de KBi-1000-hom à 25°C, avant (pointillés) et après (trait plein) traitement thermique à 350°C, et (b) variation des largeurs corrigées des réflexions $20\ell_{2O}$ (cercles) et $11\ell_{2O}$ (triangles) avant (noirs) et après (blancs) traitement thermique à 350°C. 25°C : (a) réflexions $20\ell, 11\ell_{2H}$ de KBi-1000-het-350 (carrés) et KBi-1000-hom-350 (triangles)

On peut donc penser qu'après le refroidissement de l'échantillon, l'on n'a plus une orientation systématique de l'axe d'élongation des octaèdres Mn^{3+} le long d'un même axe a , mais dans les trois directions tournées de $\pm n 120^\circ$.

Il est donc probable que l'hétérogénéité structurale de la birnessite potassique KBi-1000-het soit liée à un désordre orientationnel partiel des octaèdres Mn^{3+} par rapport à l'axe a , provoqué par des conditions de cristallisation non-homogènes au moment du refroidissement, plutôt qu'à un contenu en cations variable Mn hétérovalents.

9.6.4. *Origine de l'hétérogénéité structurale de la birnessite KBi-800-het*

Nous allons maintenant essayer de déterminer l'origine de l'hétérogénéité structurale observée pour la birnessite KBi-800-het.

Tout d'abord, nous pouvons observer que sur le diffractogramme X de KBi-800-het-350, les épaulements situés à $25^\circ 2\theta$ sur le côté petits angles de chaque réflexion intense, (Figure 9.31a), attribués aux réflexions 20ℓ de la phase interstratifiée $2O/2H$, ont disparu à 350°C , en raison du changement de symétrie des feuillets $2O$. Nous pouvons constater également que, comme pour l'échantillon KBi-1000-het-350, la dimension du paramètre de maille b augmente par rapport à sa valeur à 25°C (2.876 \AA vs. 2.850 \AA – Table 9.13) indiquant l'existence de feuillets $2H$ contenant des cations Mn^{3+} foliaires désorientés. Cette observation confirme que les cristaux de KBi-800-het contiennent une petite proportion de feuillets $2O$ à 25°C . Cette proportion est moindre que dans KBi-1000-het, l'augmentation de la valeur du paramètre de maille b étant plus restreinte.

L'analyse des largeurs de raie mesurées à 350°C peut également être utilisée pour affiner la caractérisation de l'hétérogénéité chimique dans l'échantillon KBi-800-het. La Figure 9.31b montre en effet la décroissance systématique et marquée lorsque l'indice ℓ augmente des valeurs FWHM corrigées. Cette décroissance indique sans ambiguïté la présence à 350°C de phases ayant des paramètres de maille a et b différents. Cette relation confirme la coexistence à 25°C de feuillets ayant des contenus en Mn^{3+} très différents en accord avec les caractéristiques cristallo-chimiques des phases déterminées pour l'échantillon de birnessite KBi-800-het qui contient des feuillets $2O$ riches en cations Mn^{3+} et des feuillets $2H$ et $3R$ ne contenant que des cations Mn^{4+} .

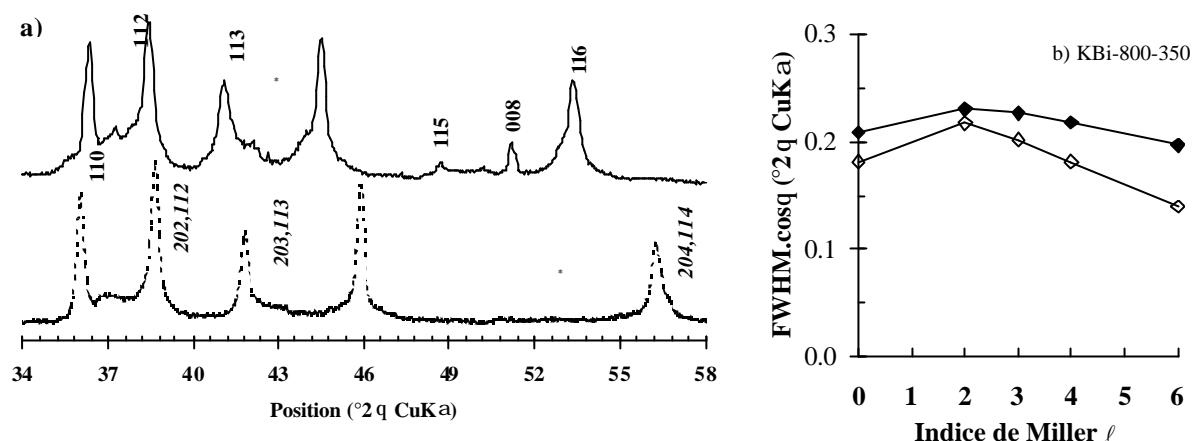


Figure 9.31 : (a) Comparaison des diffractogrammes X de KBi-800-het enregistrés à 25°C (trait plein) et 350°C (pointillés). (b) Variation des largeurs corrigées des réflexions 20ℓ , $11\ell_{2H}$ (losanges) de KBi-800-het-350. Les symboles pleins correspondent aux données obtenues en tenant compte de la radiation $\text{CuK}\alpha_1 + \text{CuK}\alpha_2$, tandis que les symboles vides représentent les largeurs corrigées après suppression/soustraction de la contribution $\text{CuK}\alpha_2$.

9.7. Conclusion : ce qu'il faut retenir...

Nous avons vu au cours de ce chapitre que la birnessite potassique haute-température était très sensible aux conditions de synthèse. Selon la température, différentes structures et hétérogénéités structurales ont été obtenues.

A 1000°C, la birnessite cristallise sous la forme d'une série de polytypes $2O$, caractérisés par des paramètres a et b légèrement différents. La coexistence de ces cristaux induit un élargissement et une diminution de l'intensité des réflexions 20ℓ par rapport aux 11ℓ . L'analyse des largeurs de raies des diffractogrammes enregistrés à 350°C et après refroidissement a permis de montrer que cette hétérogénéité était due à différents degrés de désordre orientationnel des octaèdres Mn^{3+} foliaires allongés par effet Jahn-Teller plutôt qu'à une proportion de cations hétérovalents $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ variable d'un cristallite à l'autre.

Les échantillons synthétisés à 700°C et 800°C sont composés d'un mélange de phases régulières $2H$ et $3R$, et de diverses phases interstratifiées $2O/2H$, $2H/3R$ et $3R/2H$. Ces hétérogénéités de phases s'accompagnent également d'hétérogénéités chimiques : les fragments $2O$ possèdent des feuillets non lacunaires qui contiennent une quantité importante de Mn^{3+} , tandis que les feuillets de type $2H$ et $3R$ contiennent jusqu'à 17% de lacunes, leur espace interfoliaire étant occupé par de 8% de Mn^{3+} localisés au-dessus/dessous des lacunes.

foliaires en plus des cations K^+ et des molécules d'eau qui peuplent les interfeuillets des fragments de type 2O.

Nous avons également vu que la phase interstratifiée 2O/2H représente un nouveau type de désordre. En effet, si le formalisme mathématique décrivant les effets de diffraction associés à l'interstratification aléatoire de feuillets partiellement incommensurables a été développé par Plançon (1976), c'est la première fois qu'une telle structure est observée.

L'ensemble des résultats de ce chapitre fait l'objet d'un article :

« *Structure of synthetic K-rich birnessites obtained by high-temperature decomposition of $KMnO_4$. III. Phase and structural heterogeneities in 700°C, 800°C and 1000°C* » – Gaillot, A.-C.; Drits, V. A.; Plançon, A. et Lanson, B. – qui sera soumis pour publication dans la revue « American Mineralogist ».

Celui-ci suit les parties 1 et 2 consacrées à l'étude détaillée de la structure (et surstructure) des échantillons homogènes KBi-800-R et KBi-1000-R présentée au chapitre précédent.

CHAPITRE 10. Influence du protocole de synthèse : relations entre paramètres physico-chimiques et structure

Dans ce chapitre nous proposons un bilan des connaissances actuelles des caractéristiques structurales principales de la birnessite en utilisant en particulier les résultats obtenus par une autre technique d'analyse structurale de ces matériaux : l'EXAFS. Puis nous ferons le point sur l'influence des paramètres physico-chimiques, lors de la synthèse, sur la structure du phyllomanganate obtenu ainsi que sur sa stabilité chimique et thermique.

10.1. Comparaison entre les différentes variétés de birnessite : données EXAFS

Parallèlement à l'étude structurale par diffraction des rayons X sur poudres, les spectres EXAFS des différentes variétés de birnessite présentées dans ce travail ont été enregistrés au seuil K du manganèse, à l'angle magique de 35° (Manceau, 1990). Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE – Orsay) sur le poste expérimental D42.

La comparaison des résultats obtenus pour ces données, traitées indépendamment de la diffraction X par Alain Manceau (comm. Perso.), avec ceux décrits pour la birnessite sodique triclinique NaBi-T-pH9 et sa variété HBi-pH4 obtenue après équilibre à bas pH (Silvester et al., 1997), nous servira de fil conducteur pour nous permettre d'une part de confirmer les caractéristiques structurales fondamentales de chacune des variétés de birnessite étudiées, d'autre part de mettre en évidence les différences existant entre ces espèces.

10.1.1. Comparaison des spectres EXAFS : généralités

La spectroscopie d'absorption X (EXAFS) est une technique d'analyse structurale qui permet d'accéder à des informations sur l'environnement local d'un atome, ici le manganèse, c'est-à-dire à la nature chimique de ses atomes premiers voisins (O, Mn_{feuille} , et $Mn_{\text{interfeuille}}$), leur coordination, et leur distance par rapport au manganèse. De plus amples détails sur cette technique sont donnés dans l'annexe B.

La Figure 10.1 présente les spectres EXAFS des quatre variétés principales de birnessite potassique étudiées dans ce travail : KBi-800-hydroth (chapitre 7), KBi-800-hom, KBi-1000-hom (chapitre 8) et KBi-1000-het (chapitre 9).

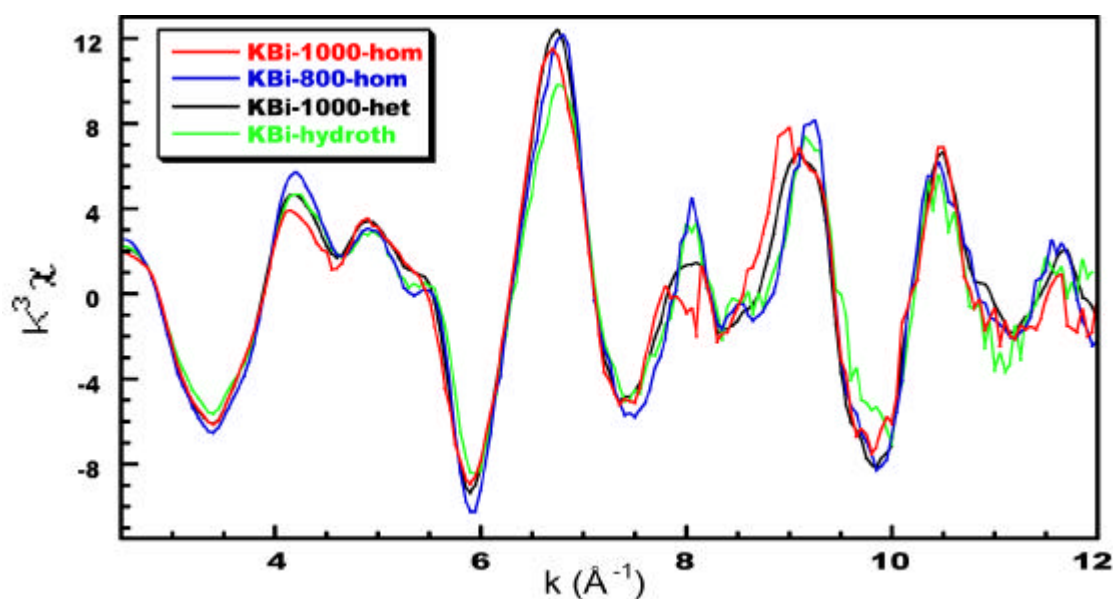


Figure 10.1 : Comparaison des spectres EXAFS des quatre variétés de birnessites potassiques principales étudiées dans ce travail : KBi-1000-hom, KBi-800-hom, KBi-1000-het et KBi-800-hydroth

Nous remarquons tout d'abord que les spectres de KBi-800-hom et KBi-800-hydroth sont très comparables, la perte d'amplitude de ce dernier pouvant être attribuée à une augmentation du désordre. Le décalage vers les hautes fréquences du spectre EXAFS de KBi-1000-hom, et dans une moindre mesure pour KBi-1000-het, particulièrement visible vers 8 Å^{-1} , indique la présence de distances moyennes Mn-Mn ou Mn-O plus grandes, ce qui est en accord avec la proportion plus importante de cations Mn^{3+} foliaires dans ces échantillons.

Cette abondance plus importante se traduit également par un décalage en énergie du seuil d'absorption X.

L'analyse de la transformée de Fourier (FDR) de ces spectres EXAFS va nous apporter des indications supplémentaires.

10.1.2. Comparaison des birnessites NaBi-T-pH9 et HBi-pH4

Avant de présenter les caractéristiques structurales de nos échantillons, déduites des spectres EXAFS et de leurs transformées de Fourier, nous avons souhaité rappeler les résultats décrits par (Silvester et al., 1997) pour les birnessites NaBi-T-pH9 et HBi-pH4 qui nous serviront de spectres références.

Les spectres EXAFS, Figure 10.2a, sont assez similaires pour les deux échantillons caractérisés par le même degré d'oxydation moyen du manganèse. Cependant, les transformées de Fourier de ces spectres (Figure 10.2b) présentent en revanche d'importantes différences riches en information.

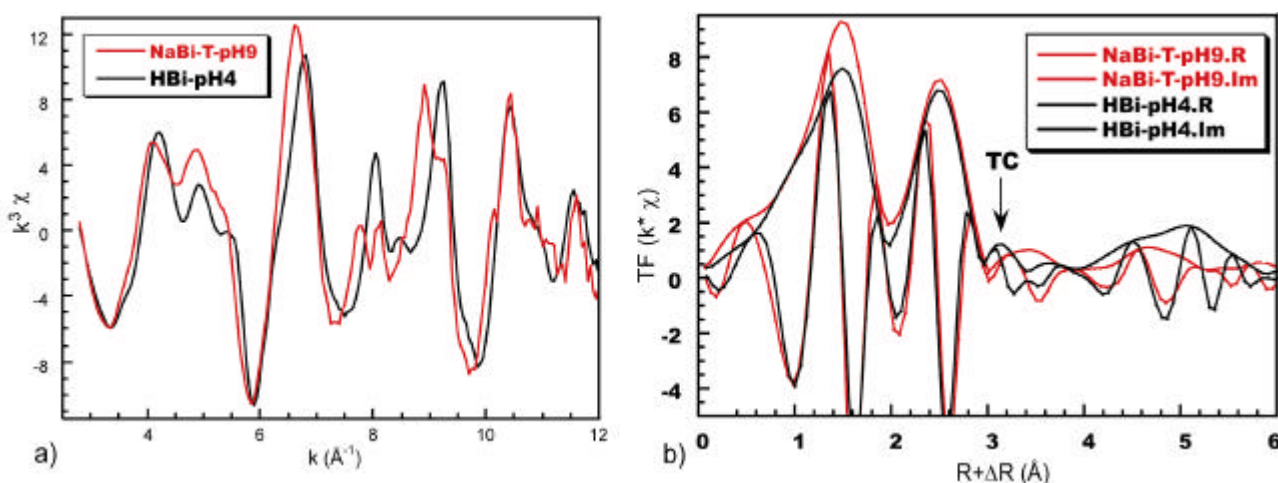


Figure 10.2 : Comparaison (a) des spectres EXAFS des birnessites NaBi-pH9 (trait plein) et HBi-pH4 (pointillés) et (b) des parties réelles et imaginaires de la transformée de Fourier de chaque spectre.

Le premier pic, situé vers 1.6\AA^{-1} correspond aux paires d'atomes Mn-O, tandis que le second, vers 2.5\AA^{-1} correspond paires Mn-Mn. Deux principaux types de liaisons sont possibles : les octaèdres du feuillet partagent des arêtes (liaison TE) alors que les octaèdres Mn interfoliaires sont liés à ceux du feuillet par trois sommets (liaisons TC). Les deux types

de liaisons sont caractérisés par des distances Mn-Mn différentes : le pic principal à 2.5 Å correspond aux distances TE plus courtes (~ 2.85 Å), tandis que l'existence de liaisons de type TC plus longues (~ 3.54 Å) se manifeste par l'apparition d'un troisième pic situé vers 3.1 Å⁻¹.

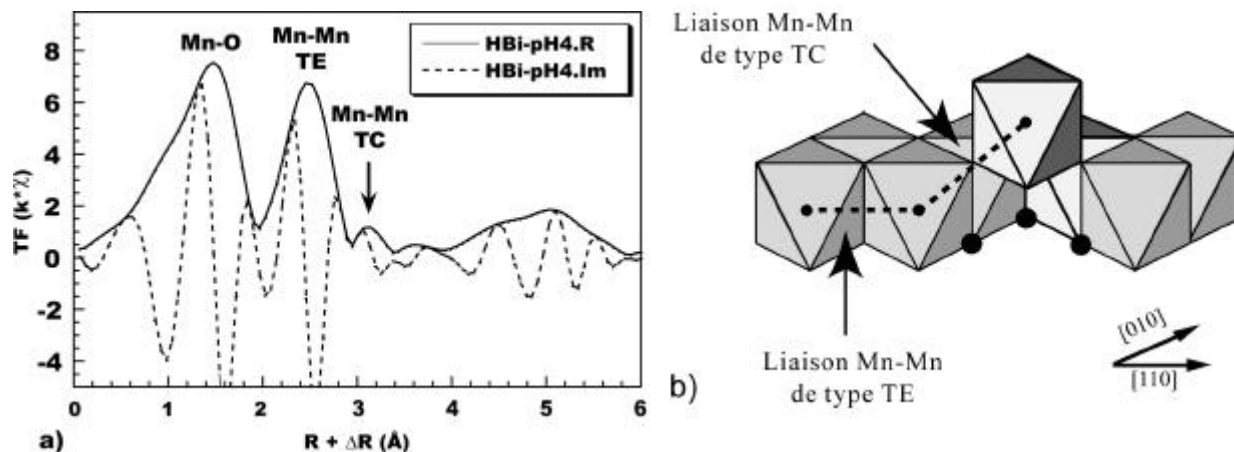


Figure 10.3 : (a) Parties réelles et imaginaires de la transformée de Fourier du spectre EXAFS de HBi-pH4, (b) schéma illustrant les deux types de liaisons Mn-Mn (TE et TC)

Ce pic «TC» est nettement visible pour la birnessite HBi-pH4 (Figure 10.2a) dont la structure lacunaire contient 1/6 de Mn^{3+} interfoliaire, tandis que les oscillations des parties réelles et imaginaires de NaBi-T-pH9 (Figure 10.2a), en opposition de phase par rapport à celles de HBi-pH4, indiquent l'absence de telles liaisons TC, et donc l'absence de cations interfoliaires localisés au-dessus ou en dessous de lacunes foliaires.

10.1.3. Comparaison des birnessites KBi-1000-hom et NaBi-T-pH9

La comparaison des FDRobtenues pour les birnessites KBi-1000-hom et NaBi-T-pH9, semblables (Figure 10.4a), montre que les structures locales de ces deux échantillons sont très similaires. Le feuillet, de symétrie orthogonale dans les deux cas, contient environ la même quantité de cations Mn^{3+} (Figure 10.4b) à l'origine de la charge foliaire. Dans ces deux variétés de birnessite, il n'y a pas de lacunes : la présence de ces cations Mn^{3+} foliaires est seule responsable du déficit de charge.

Le léger décalage en fréquence des spectres EXAFS et du second pic de la FDR est compatible avec la chimie qui indique que la teneur en cations Mn^{3+} foliaire est un peu plus faible pour KBi-1000-hom que pour NaBi-T-pH9 (0.24 vs 0.29). L'analyse des

diffractogrammes X a montré que finalement la différence la plus importante venait du mode d'empilement de ces feuillets (orthogonal deux feuillets *vs.* triclinique un feuillet – chapitre 8).

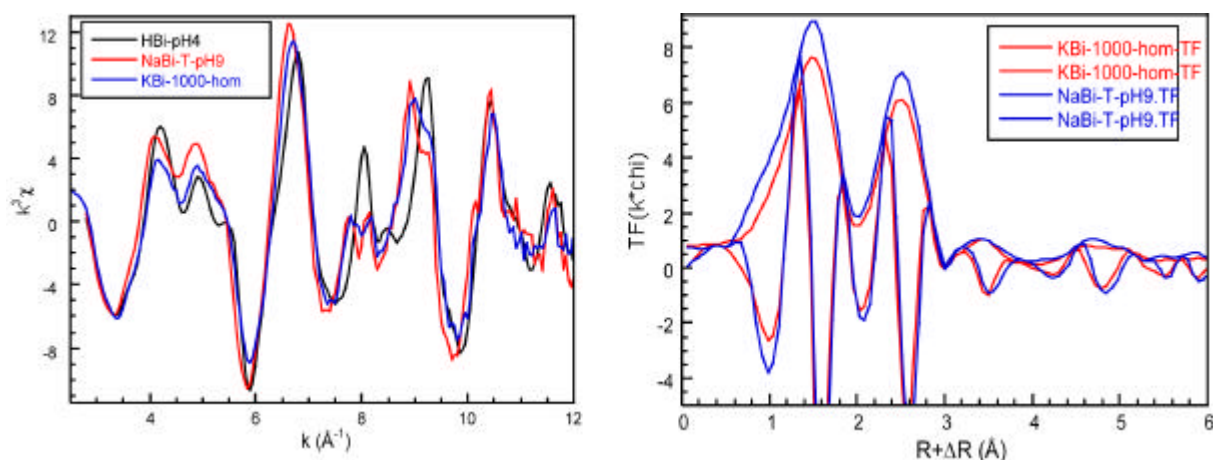


Figure 10.4 : Comparaison (a) des spectres EXAFS de KBi-1000-hom avec les références NaBi-T-pH9 et HBi-pH4 et (b) comparaison des transformées de Fourier de KBi-1000-hom avec NaBi-T-pH9 montrant les fortes similitudes (distribution de distances Mn-Mn dans le feuillet et pas de Mn-Mn TC)

10.1.4. Comparaison des birnessites KBi-800-hom et HBi-pH4

En revanche, les spectres EXAFS ainsi que les FDR obtenus pour la birnessite KBi-800-hom ressemblent plutôt ceux à HBi-pH4. La charge foliaire provient de sites octaédriques vacants (8%), répartis de façon aléatoire dans le feuillet. Les Ceux-ci, de symétrie hexagonale, ne contiennent que des cations Mn^{4+} (tandis que ceux de HBi-pH4 contiennent encore 16% de Mn^{3+}). La comparaison de la transformée de Fourier des spectres EXAFS de ces deux échantillons, Figure 10.5b, indique la présence dans les deux cas de liaisons Mn-Mn TC, confirmant l'existence de cations Mn^{3+} interfoliaires. L'intensité de ce 3^e pic, plus faible pour KBi-800-het, est compatible avec une quantité deux fois plus faible de cations Mn interfoliaires (0.120 *vs.* 0.1554) dans cet échantillon.

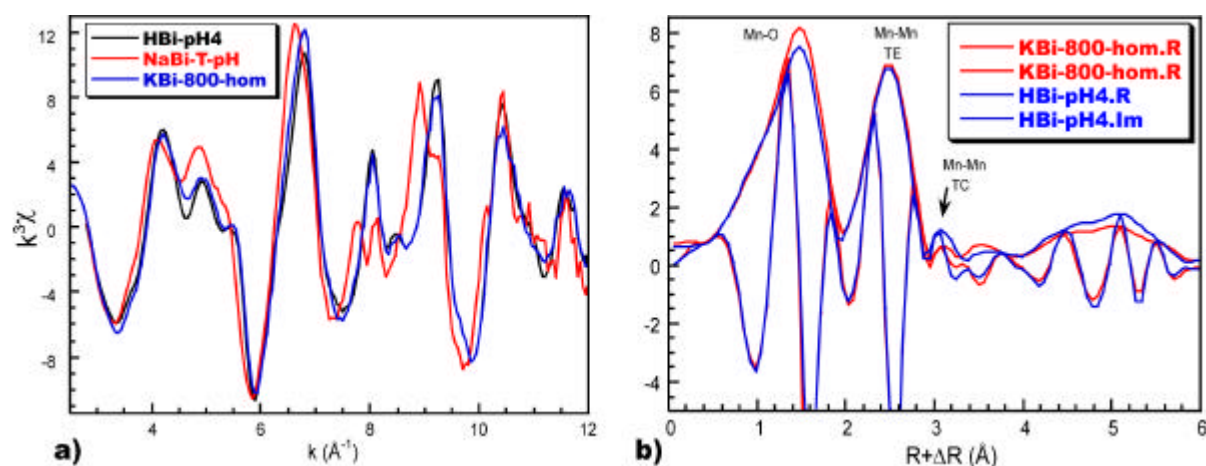


Figure 10.5 : Comparaison (a) des spectres EXAFS de KBi-800-hom avec les références NaBi-T-pH9 et HBi-pH4 et (b) comparaison des transformées de Fourier de KBi-800-hom avec HBi-pH4 : mise en évidence de la présence de liaisons Mn-Mn de type TC

10.1.5. Comparaison des birnessites KBi-hydroth et HBi-pH4

La comparaison du spectre EXAFS et de sa transformée de Fourier de KBi-hydroth avec ceux de KBi-800-hom ou HBi-pH4 confirme une fois encore les caractéristiques cristallographiques déduites de la diffraction X et des analyses chimiques, à savoir l'absence de Mn^{3+} interfoliaire (pas de pic TC), et un feuillet de symétrie hexagonale ne contenant que du Mn(IV).

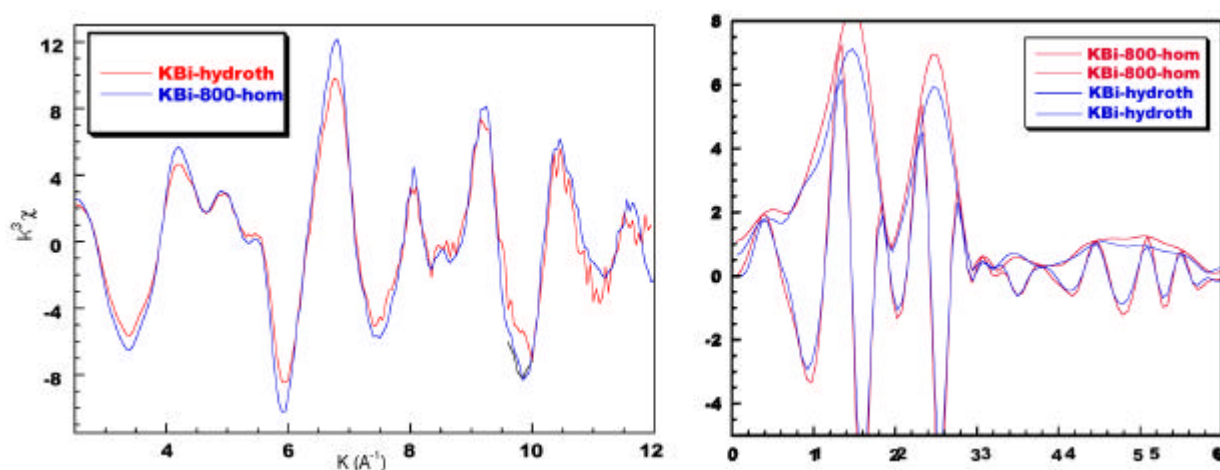


Figure 10.6 : comparaison (a) des spectres EXAFS et (b) des transformées de Fourier des birnessites KBi-800-hom et KBi-hydroth

10.1.6. Comparaison des birnessites Kim-1000-het et Kim-1000-hom

La comparaison des spectres de KBi-1000-hom et KBi-1000-het (Figure 10.7a) supporte d'une certaine manière les résultats décrits à partir de la simulation des diffractogrammes de rayons X sur poudre. La structure apparaît très similaire, seulement plus hétérogène comme le suggère le pic EXAFS de KBi-1000-het situé à 8\AA^{-1} . La Figure 10.7b montre que le spectre de KBi-1000-het peut se simuler par une combinaison linéaire des spectres de KBi-1000-hom et KBi-800-hom, de la même manière que nous avons décrit cet échantillon comme un mélange de phases $2O$ et $2H$ afin de reproduire la distribution d'intensité de son diffractogramme de diffraction X.

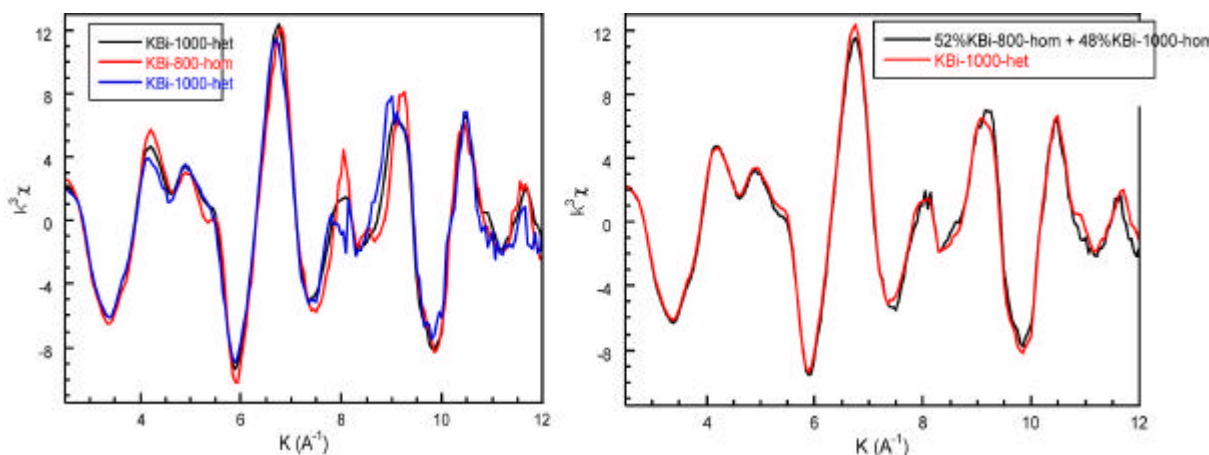


Figure 10.7 : (a) Comparaison des spectres EXAFS de KBi-1000-het avec ceux de KBi-1000-hom et KBi-800-hom et (b) comparaison du spectre EXAFS de KBi-1000-het avec une combinaison linéaire des spectres de KBi-1000-hom et KBi-800-het

10.2. Lien étroit entre localisation de Mn^{3+} et distorsion du feuillet

L'une des principales différences entre les structures des birnessites synthétisées à 800°C et 1000°C est la symétrie du feuillet. (Drits et al., 1997a) ont suggéré que la perte de la symétrie hexagonale du feuillet ($a/b \neq \sqrt{3}$) était induite par la présence de cations Mn^{3+} régulièrement distribués dans les feuillets. En effet, en raison de l'effet Jahn-Teller, dans les octaèdres de Mn^{3+} sont distordus et présentent deux distances $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ longues et quatre courtes (Shannon et al., 1975). Par exemple, dans la structure de la crednerite CuMnO_2 (Töpfer et al., 1995), les deux distances longues sont égales à 2.26\AA alors que les quatre distances courtes sont égales à 1.93\AA , la distance moyenne étant égale à 2.04\AA . Une

distorsion similaire des octaèdres Mn^{3+} est observée pour la bixbyite (Mn_2O_3), $\alpha\text{-MnO}_2$ et $\gamma\text{-MnOOH}$ résultant en des distances moyennes Mn-O similaires (2.039-2.045 Å, 2.041 Å et 2.037 Å, respectivement – (Shannon et al., 1975)).

En raison de cet effet quantique, une distribution aléatoire des cations Mn^{3+} et Mn^{4+} dans le feuillet avec une orientation azimutale aléatoire des octaèdres Mn^{3+} induit des contraintes stériques énergétiquement défavorables. Le moyen le plus simple d'éviter de telles contraintes dans le réseau est une distribution ordonnée des cations Mn^{3+} en rangées. Dans le cas de la birnessite, ces rangées riches en Mn^{3+} sont parallèles à l'axe b , les octaèdres étant allongés selon l'axe a . Une telle orientation des octaèdres induit logiquement une elongation du paramètre a en comparaison avec b . Les feuillets de la crednerite (Töpfer et al., 1995), de la busérite sodique (Drits et al., 1998) et de la birnessite triclinique sodique (Post and Veblen, 1990; Drits et al., 1997a, Lanson, 2001a #407) présentent ainsi des rapports entre leurs paramètres de maille a et b de 1.936, 1.835 et 1.817, respectivement, corrélés avec la proportion de Mn^{3+} foliaire (100%, 33%, et 29%, respectivement).

Du fait de l'elongation systématique des octaèdres Mn^{3+} selon l'axe a , les paramètres b ont des valeurs très similaires (2.84-2.86Å) dans la plupart des variétés de birnessites naturelles et synthétiques, indépendamment de la quantité de Mn^{3+} . En effet, les distances $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ (1.91 Å – (Shannon, 1976)) et les quatre distances courtes $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ (1.93 Å) sont presque identiques. Par conséquent, le rapport des paramètres a/b peut être utilisé comme indicateur qualitatif de la présence de Mn^{3+} dans le feuillet, et de l'orientation azimutale préférentielle de ces octaèdres distordus.

Ces considérations permettent de mettre en évidence la relation entre la symétrie du feuillet, la composition cationique, et les longueurs de liaison déterminées pour les feuillets de KBi-1000-hom et KBi-800-hom.

Comme nous l'avons mentionné, la quantité de cations Mn dans l'espace interfoliaire (0.08) déterminé pour KBi-800-hom par l'approche essai-erreur lors de la simulation du diffractogramme de rayons X, est égale à la quantité de Mn^{3+} dans la formule structurale initiale (Eq. 8.1). Nous pouvons donc supposer que les cations Mn^{3+} ont migré du feuillet vers l'espace interfoliaire, et que les feuillets de la birnessite KBi-800-hom ne contiennent que du manganèse IV, et des lacunes responsables de la charge négative du feuillet. Une telle composition cationique induit la symétrie hexagonale du feuillet.

Les distances interatomiques Mn-O dans les octaèdres du feuillet (1.92 \AA – table ...) sont cohérentes avec les distances observées dans les octaèdres Mn^{4+} (1.92 \AA – (Shannon, 1976; Post and Veblen, 1990, Lanson, 2000 #221)).

De plus, le paramètre de maille b de KBi-800-hom (2.846 \AA – table ...) est très similaire à la distance $\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{4+}$ (2.847 \AA) déterminées pour la chalcophanite qui ne contient que Mn^{4+} (pas de Mn^{3+} – (Post and Appleman, 1988)).

Contrairement à KBi-800-hom, les feuillets de KBi-1000-hom ne contiennent pas de lacunes mais ils contiennent environ 0.25 cations Mn^{3+} (par octaèdre). Deux des distances Mn-O sont beaucoup plus longues (2.018 \AA) que les quatre autres (1.92 \AA – table ...). Cette élongation résulte, comme décrit précédemment, de l'élongation systématique des octaèdres Mn^{3+} selon l'axe a qui engendre la perte de la symétrie hexagonale du feuillet ($a/b = \sqrt{3.28} = 1.81$). Les distances moyennes $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ déterminée pour les hydroxydes contenant Mn^{3+} comme la crednerite (2.040 \AA), et $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ (1.929 \AA) des feuillets de KBi-800-hom qui contiennent uniquement des cations Mn^{4+} peuvent être utilisées pour calculer une distance Mn-O pondérée pour un octaèdre de composition mixte $\text{Mn}_{1-x}^{4+}\text{Mn}_x^{3+}$ (Lanson et al., 2000; Lanson et al., 2002b). En particulier, pour la composition cationique 0.75 : 0.25 de KBi-1000, la distance moyenne Mn-O devrait être 1.950 \AA . Cette valeur est compatible avec la valeur observée (1.955 \AA – table ...). De même, la distance longue déterminée pour les octaèdres de KBi-1000-hom (2.018 \AA) est compatible avec une moyenne pondérée des distances longues $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ déterminées pour la crednerite (2.26 \AA) et KBi-800 (1.929 \AA) calculées pour le rapport $\text{Mn}^{4+}:\text{Mn}^{3+} = 0.75:0.25$ (2.005 \AA). Donc la valeur du rapport a/b et la distribution des longueurs de liaison Mn-O peut être non seulement considérée comme une information sur l'origine du déficit de charge foliaire des birnessites, mais il faut noter que cette information permet également une estimation, au moins semi-quantitative, de l'hétérogénéité de valence des cations Mn foliaires. Donc la valeur du rapport a/b et la distribution des longueurs Mn-O peut être considérée comme une information sur l'origine du déficit de charge foliaire des birnessites, mais il faut noter qu'elle permet également une estimation, au moins semi-quantitativement, de l'hétérogénéité de valence des cations Mn interfoliaires.

10.3. Relations entre paramètres physico-chimiques et structure

Dans cette courte section, nous allons considérer les différents facteurs que nous avons identifiés comme ayant une influence sur la structure et donc sur les propriétés chimiques et physiques, en essayant d'en déduire quelques tendances générales.

10.3.1. Influence du degré d'oxydation initial à 25°C

Il existe deux voies principales pour synthétiser la birnessite : l'oxydation de Mn^{2+} et/ou la réduction de Mn^{7+} . Pour les synthèses réalisées à température douce (25°-170°C), le degré d'oxydation initial du manganèse est le facteur principal influençant la structure. En effet, la réduction du Mn(VII) (Chen et al., 1996a; Chen et al., 1996b) s'arrête à la formation de Mn(IV), les feuillets sont de symétrie hexagonale, et la charge foliaire dans ce cas résulte de la présence de lacunes foliaires. Au contraire, les matériaux obtenus par oxydation de Mn(II) présentent des feuillets de symétrie orthogonale en raison du contenu élevé en Mn^{3+} foliaire, responsable du déficit de charge. Le ratio $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}$, proche de 1:2 semble indépendant du protocole de synthèse. Il faut également noter qu'une structure semblable est obtenue pour les mélanges réactionnels contenant à la fois Mn(II) et Mn(VII) (Luo et al., 1999).

10.3.2. Influence de la température de synthèse

Pour les synthèses à haute température (supérieure à 600°C), l'étude structurale des chapitres 8 et 9 a démontré le rôle fondamental de la température sur la composition chimique et donc la structure des birnessites obtenues. La réduction du Mn(VII) en Mn(IV) se poursuit jusqu'à la formation de Mn(III), dont la teneur dans l'échantillon croît avec la température de la pyrolyse, de 8% seulement à 800°C à 24% à 1000°C.

Ces différentes teneurs en Mn^{3+} , dont les octaèdres sont distordus et plus gros que ceux de Mn^{4+} , ont également un impact sur la localisation et par conséquent sur la symétrie du feuillet : pour de fortes teneurs en Mn^{3+} , ces cations sont ségrégués dans des rangées parallèles à l'axe *b* et le feuillet non lacunaire présente une symétrie orthogonale., tandis que lorsque cette teneur est faible, les contraintes fortes dans le réseau sont probablement responsables de

la migration de ces cations Mn^{3+} dans l'espace interfoliaire et le feuillet lacunaire est de symétrie hexagonale.

Des données récentes de (Kim et al., 2000) suggèrent que pour une même température (800°C ou 1000°C) l'influence du degré d'oxydation initial sur la composition chimique des matériaux obtenus est négligeable. La symétrie des feuillets est identique, que l'on considère la pyrolyse de KMnO_4 (chapitre 8, (Kim et al., 1999)) ou de MnO (en mélange avec KNO_3 et LiOH – (Kim et al., 2000)). Seul le mode d'empilement de ces feuillets à 800°C diffère ($2H$ vs. $3R$). Il est assez remarquable de constater que dans les deux cas, tout de même, leur empilement à 1000°C correspond au polytype $2O$, semblant ainsi confirmer son extrême stabilité.

Cependant, il est nécessaire d'avoir des conditions de synthèse homogènes pour obtenir des échantillons de composition chimique et de structure homogène

10.3.3. Influence de la forme du creuset pour les réactions à l'état solide

Pour les synthèses à haute température réalisées par pyrolyse d'une poudre de KMnO_4 à l'état solide, nous avons vu que l'inhomogénéité des conditions de cristallisation, en particulier en utilisant un creuset classique de forme profonde, avait un impact majeur sur la structure de l'échantillon, et en particulier sur son homogénéité. Les échantillons obtenus dans de telles conditions sont composés d'un mélange de phases, souvent interstratifiées, dont les feuillets contiennent teneurs en Mn^{3+} variables, et donc des symétries différentes.

10.3.4. Influence du cation

Si la température et le degré d'oxydation moyen du manganèse dans le mélange réactionnel ont une influence fondamentale sur les caractéristiques structurales de la birnessite, la nature du cation compensateur joue la plupart du temps un rôle mineur, tout au moins pour les synthèses «classiques» en solution. Pour les birnessites $1M$ (chapitre 6) et $3R$ (chapitre 7), la nature du cation engendre uniquement un réajustement du déplacement T_x entre deux feuillets successifs (polytypes $1M$) ou de la distance interfoliaire (polytype $3R$), en fonction de la taille du cation et de l'encombrement résultant de leur état d'hydratation.

Il faut cependant noter que pour les deux cations alcalino-terreux les plus hydratés Ca^{2+} et Mg^{2+} la symétrie du feuillet reste inchangée après échange cationique, mais l'empilement est radicalement modifié. Pour CaBi, l'empilement caractérisé par une translation $T_x = -1/3a$ selon l'axe a est remplacé par un empilement orthogonal (synthèse hydrothermale initialement $3R$), ou de type OSOS caractérisé par des translations $T_y = b/2$ selon l'axe b (synthèse Giovanoli initialement $1T$). Dans le cas de Mg^{2+} , nous observons également une transition $3R \rightarrow 1H$ (synthèse hydrothermale) ou à la formation fréquente d'une structure de type asbolane avec un feuillet de type brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ entre les feuillets de manganèse (synthèse Giovanoli).

Pour certains protocoles de synthèse, la nature chimique du cation a tout de même une influence. La birnessite haute température n'a ainsi pu être obtenue qu'à partir de K^+ , le cation Na^+ semblant trop petit pour jouer le rôle de piliers (Kim et al., 1999) le composé formé n'étant alors pas lamellaire. De plus, les cations interfoliaires sont peu échangeables par rapport aux autres variétés de birnessites. Par exemple, l'agitation de KBi-1000 dans une solution saline molaire, durant 3 à 10 cycles de 24 heures, n'a pas permis d'échanger plus de 50-70% des cations K^+ interfoliaires (Table 10.1), tandis que 2-3 cycles suffisent généralement à obtenir un échange total des cations interfoliaires pour les autres variétés de birnessite. La taille des cristaux, inhabituellement grande, accentue probable les difficultés d'échange cationique en diminuant la surface spécifique.

Echange	K / Mn	Cation / Mn	Charge totale	% échange
$\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$	0.109	0.186	0.295	63%
$\text{K}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$	0.188	0.056	0.300	37%
$\text{K}^+ \rightarrow \text{Li}^+$	0.101	0.262	0.363	72%

Table 10.1 : tables des analyses ICP concernant les échanges cationiques

Notons que (Jeong and Manthiram, 2001) ont récemment synthétisé directement une birnessite sodique à très haute température en calcinant à 700°C sous N_2 le produit de réaction de la réduction en solution cette fois de NaMnO_4 par NaI .

Pour le procédé sol-gel enfin, l'influence de la nature du cation initial sur le degré d'oxydation moyen du produit final et donc sur la symétrie du feuillet est essentielle. La synthèse potassique conduit à une structure $1M$ caractérisée par des feuillets de symétrie

orthogonale riches en Mn^{3+} , alors que la synthèse sodique forme une birnessite dont les feuillets lacunaires, qui ne contiennent par ailleurs que du Mn^{4+} , possèdent une symétrie hexagonale (§ 4.4.2). L'origine d'une telle différence de composition reste inexpliquée, et nécessite la compréhension des réactions chimiques très particulières mises en œuvre lors de ces synthèses fort différentes des autres. En revanche, comme pour les autres variétés, l'échange cationique n'induit pas de modifications structurales. Ceci implique que, contrairement à tous les autres protocoles de synthèse, la structure de l'échantillon obtenu après échange cationique avec le cation A est différente de celle de la birnessite ABi synthétisée directement (*cf* Table 4.1).

10.4. Stabilité chimique et thermique

Au regard des applications potentielles de la birnessite, il importe de déterminer spécifiquement la stabilité chimique notamment en fonction du pH (application géochimique) et la stabilité thermique (électrochimie) des espèces synthétisées.

10.4.1. Evolution des différentes structure de la birnessite avec le pH

Les différentes variétés de birnessite sont synthétisées en milieu extrêmement basique ($pH > 13$) alors que la plupart des sols, contaminés ou non par des métaux lourds comme Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , ..., présentent des pH neutres ou légèrement acides. Il est donc nécessaire de connaître le comportement de ces espèces en réponse à une modification importante du pH.

Des expériences de mise à l'équilibre à pH acide (pH 4) des birnessites KBi-hydroth, KBi-800-hom et KBi-1000-hom ont ainsi été menées. Nous avons constaté que la transformation de structure $2O$ de KBi-1000-hom dont les feuillets étaient initialement de symétrie orthogonale en un polytype $2H$ (désordonné) caractérisé par des feuillets hexagonaux (*cf.* Annexe E). En revanche, aucune évolution du diffractogramme X n'a été observée pour les structures $2H$ (KBi-800-hom) et $3R$ (KBi-hydroth). Les analyses du rapport K / Mn dans le solide indiquent que dans le premier cas les cations K^+ sont rejetés en solution, alors que dans les deux derniers cas, ils sont conservés dans la structure.

En s'inspirant du mécanisme de transformation haut-pH \rightarrow bas pH décrit dans la littérature pour NaBi-T (Silvester et al., 1997; Lanson et al., 2000), nous pouvons supposer

que lorsque le feuillet ne contient que du Mn^{4+} et des lacunes, la structure de la birnessite est stable en fonction du pH, les cations alcalins échangeables étant alors conservés dans l'espace interfoliaire. En revanche, lorsque le déficit de charge est dû à la présence de cations Mn^{3+} dans le feuillet, une réaction de dismutation des cations Mn^{3+} prend place lors de l'abaissement du pH ($2 \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$). Les cations Mn^{2+} sont évacués, et la moitié des cations Mn^{3+} restant migrent dans l'interfoliaire. Cette migration laissant un nombre important de sites foliaires vacants, induit un changement de symétrie du feuillet qui devient hexagonale. L'analyse de la quantité de cations Na^+ dans la solution (Silvester et al., 1997) avait montré que ceux-ci étaient libérés en solution dès les premières minutes de la transformation, et une partie des cations Mn^{2+} est réadsorbée à la surface des feuillets.

10.4.2. *Stabilité thermique comparée des différentes variétés de birnessite*

D'après la littérature (Ching et al., 1997), les variétés de birnessites synthétisées à température ambiante ou modérée ($T < 200\text{-}400^\circ\text{C}$) sont instables à haute température : à partir de $200\text{-}300^\circ\text{C}$ la structure lamellaire se transforme pour certaines variétés en une structure tunnel puis compacte Mn_2O_3 , Mn_3O_4 (pour finir amorphe).

L'enregistrement des diffractogrammes X des échantillons NaBi-T, KBi-hydroth, KBi-800 et KBi-1000 à différentes températures entre 150°C et 350°C montre en effet que la structure $1M$ ou $1T$ est fragile et se dégrade dès 150°C (figure ... annexe E). La structure lamellaire $3R$ de la birnessite hydrothermale est conservée au-delà de 250°C , un début de désordre d'empilement apparaissant à 350°C . Enfin, les structures $2O$ et $2H$ des birnessites synthétisées à très haute température sont beaucoup plus stables avec la température. À 350°C , les réflexions de diffraction toujours très fines témoignent de la conservation de la très bonne qualité cristalline des échantillons. Nous avons en revanche montré au chapitre 8 que ce chauffage induisait un désordre orientationnel des cations Mn^{3+} dans le feuillet. Des tests de recuits à 450°C et 600°C ont montré la formation mineure de cryptomélane [2,2], mais la phase birnessite $2H$, dont la qualité cristalline est préservée, reste très largement majoritaire.

La haute stabilité thermique de la birnessite synthétisée à très haute température résulte du mode d'empilement très particulier des feuillets permis par la haute énergie thermique disponible lors de la synthèse qui la distingue de toutes les autres variétés de

birnessite. Cet effet est renforcé par la présence de cations K^+ qui jouent le rôle de piliers pour la structure et qui inhibent ainsi la formation d'une structure de type tunnel.

Grâce à la rotation des feuillets adjacents de 180° , les atomes d'oxygène formant les surfaces de chaque feuillet adjacent forment en effet des prismes à base trigonale, occupés par les cations compensateurs K^+ . Dans ces cavités, les cations interfoliaires peuvent se déplacer vers les atomes d'oxygène les plus sous-saturés afin de fournir les meilleures conditions pour une compensation locale des déficits de charge. Cette coordination inhabituelle, ainsi que les liaisons hydrogène formées par les molécules d'eau avec les atomes d'oxygène des feuillets adjacents, confèrent une forte stabilité à la structure lamellaire. De plus, dans la structure de KBi-1000-hom les cations interfoliaires K^+ et les cations Mn du feuillet évitent toute interaction directe en étant aussi distants que possible. De ce point de vue, les structures *2O* et *2H* diffèrent de façon substantielle de celles des variétés plus communes *1M* (ou *1T*), *1H* et *3R*.

Afin d'éclaircir ce point, considérons les caractéristiques structurales de ces polytypes de birnessite, en utilisant les notations d'empilement compact :

$AbC\ a'CbA\ c'AbC$	<i>2O</i> ou <i>2H</i>
$AbC\ \overset{a'}{b'}CaB\ \overset{a'}{c'}BcA\ \overset{c'}{b'}AbC$	<i>3R</i> ou <i>1M</i> . ($a \neq b\sqrt{3}$) : $c.\cos\mathbf{b} = -a/3$
$AbC\ a'BcA\ b'CaB\ c'AbC$	<i>3R</i> ₊ ou <i>1M</i> ₊ ($a \neq b\sqrt{3}$) : $c.\cos\mathbf{b} = +a/3$
$AbC\ b'AbC\ b'AbC$	<i>1H</i>

D'après la dépendance en température, le polytype *2O* apparaît plus stable que la phase *2H*, en raison peut-être de la poursuite de la réduction des cations Mn(IV) en Mn(III), ces derniers occupant à 1000°C les sites octaédriques du feuillet.

La structure des polytypes *3R* et *1M* est caractérisée par des feuillets de symétrie hexagonale (*3R*.) ou orthogonale (*1M*.) et un déplacement selon l'axe *a* égal à $c.\cos\mathbf{b} = \pm a/3$. Les sites prismatiques disponibles pour les cations compensateurs interfoliaires sont localisés soit au-dessus, soit au-dessous des sites foliaires du manganèse. Dans les feuillets non lacunaires, en raison de la répulsion électrostatique entre le cation compensateur et la charge importante du cation Mn du feuillet, la présence d'un cation dans ces sites est défavorable énergétiquement. Logiquement, la stabilité de cette configuration augmente si le feuillet contient une quantité significative de sites octaédriques vacants, le cation pouvant alors être localisé au-dessus/dessous de ces lacunes foliaires. Néanmoins, d'après nos résultats, la phase

$3R$ est moins stable que les phases $2O$ et $2H$ puisque l'étude des échantillons KBi-700-het et KBi-800-het a montré une disparition du mode d'empilement $3R$ au profit des modes $2H$ puis $2O$ lorsque la température de synthèse augmente. D'autre part, les traitements thermiques à 350°C effectués sur les échantillons KBi-hydroth ($3R$), KBi-800 ($2H$) et KBi-1000 ($2O$) montre également une dégradation nette de la structure du premier, tandis les derniers restent très bien cristallisés.

Dans les structures $3R_+$ et $1M_+$ de KBi les feuillets adjacents sont déplacés de $+a/3$ le long de l'axe a . Le cation interfoliaire, en coordination octaédrique, est alors situé à la plus grande distance possible des cations Mn du feuillet. De plus, tandis que dans les polytypes $2O$ et $2H$ les cations Mn des feuillets adjacents sont situés les uns au-dessus des autres, dans les structures $3R_+$ et $1M_+$ avec $c.\cos\mathbf{b} = \pm a/3$, ces cations de manganèse sont séparés les uns des autres par la plus grande distance possible. Compte-tenu de ces caractéristiques structurales extrêmement favorables, il est pour le moment difficile d'expliquer pourquoi ces phases $3R_+$ et $1M_+$ avec $c.\cos\mathbf{b} = \pm a/3$ ne sont pas observées parmi les variétés de birnessites synthétiques. Les seules occurrences décrites dans la littérature sont un état métastable dans la transformation haut-pH \rightarrow bas-pH (Lanson et al., 2000), ainsi qu'en interstratification avec des feuillets $1H$ pour la birnessite chargée en zinc (Lanson et al., 2002b).

Enfin, la stabilité de la phase $1H$ devrait être la plus faible de toutes, car dans cette structure le seul site possible pour le cation compensateur est le centre des cavités octaédriques situées juste au-dessus et au-dessous des cations de manganèse des feuillets adjacents. Cette structure n'a été observée jusque là que pour la birnessite hydrothermale calcique, dont le degré d'hydratation élevé écrante probablement l'interaction directe avec les cations Mn, et pour les variétés stabilisées à bas pH. Dans ces dernières la compensation du déficit de charge est apportée par les protons et les cations Mn^{3+} et métalliques situés au-dessus de lacunes foliaires et déplacées selon l'axe c en direction de celle-ci afin de minimiser l'interaction directe avec le cation Mn^{4+} feuillet adjacent.

Il faut cependant noter que la birnessite naturelle semble également avoir une structure $1H$, mais sa caractérisation structurale est rendue difficile par l'empilement turbostratique.

Conclusion & Perspectives

L'objectif de ce travail était de recenser, classer puis étudier en détail les caractéristiques structurales les différentes variétés de birnessite décrites dans la littérature.

A partir de l'enregistrement des diffractogrammes des rayons X sur poudres des échantillon synthétisés à partir des différents protocoles disponibles, nous avons été en mesure de classer l'ensemble des birnessites obtenues dans quatre familles définies en fonction de la *symétrie de leur feuillet principal* (hexagonale ou orthogonale) et de *leur mode d'empilement* (orthogonal ou monoclinique, éventuellement triclinique).

La famille des birnessites « monocliniques » a été déjà largement étudiée dans la littérature. Nous nous sommes tout de même attardés quelques instants sur la busérite sodique, pour laquelle nous avons introduit une maille élémentaire différente de celle communément admise et nous avons mis en évidence, pour la birnessite sodique, une transformation de phase $1M \rightarrow 1T$ à l'état solide. Enfin, nous avons cherché à déterminer quelle était la distribution de cations interfoliaires responsable du motif en « chevrons » si spectaculaire du cliché de diffraction des électrons de la birnessite échangée au baryum. La périodicité très grande selon l'axe b ($B = 8$ ou $9b$ de l'ordre de 25 \AA)

Nous avons ensuite étudié la famille des birnessites obtenues à partir du permanganate en conditions hydrothermales douces et saturées avec divers cations alcalins ou alcalino-terreux. Nous avons montré que le déficit de charge des feuillets, de symétrie hexagonale, était dû uniquement à la présence de lacunes. La structure est de type $3R$ pour la plupart des cations interfoliaires, ce polytype étant caractérisé par un empilement monoclinique avec un déplacement entre deux feuillets successifs de $-a/3$ selon l'axe a . Le cation compensateur est situé au centre de l'espace interfoliaire, en coordination prismatique avec six atomes $O_{\text{feuillets}}$, et occupe six sites équiprobables localisés entre le centre du prisme et l'une de ses faces. Pour les cations fortement hydratés cependant, comme Mg^{2+} et Ca^{2+} , le mode d'empilement est modifié et devient orthogonal (polytype $1H$). Le cation compensateur, en coordination octaédrique avec trois atomes $O_{\text{feuillets}}$ et trois molécules d'eau, n'occupe plus le centre de l'espace interfoliaire, mais est décalé en direction de la cavité tridentate du feuillet.

Nous nous sommes enfin intéressés plus particulièrement à la structure de la birnessite synthétisée à très haute température. Nous avons pu constater l'influence fondamentale de deux paramètres : tout d'abord la température qui contrôle la composition chimique et la structure du feuillet ainsi que l'importance des conditions de cristallisation qui conditionne l'apparition d'hétérogénéités chimiques et structurales au sein du même échantillon. A 800°C le déficit de charge, qui provient de la présence de 12% de lacunes (feuillet de symétrie hexagonale) réparties de façon aléatoire, est compensé par 0.08 Mn^{3+} ayant migré dans l'espace foliaire et par 0.24 cations K^+ . A 1000°C les feuillets, de symétrie orthogonale, contiennent 0.28 Mn^{3+} responsables du déficit de charge, et de la perte de la symétrie hexagonale ($a < b\sqrt{3}$) en raison de l'effet Jahn-Teller qui distord les octaèdres Mn^{3+} . Ces cations Mn^{3+} foliaires ainsi que les cations K^+ interfoliaires associés sont distribués périodiquement selon une maille $A = 3a$, $B = 3b$. L'analyse des surstructures par diffraction des rayons X et des électrons indique que la répartition des charges dans les interfeuillets successifs est différente. Le motif de diffraction électronique a pu être expliqué en considérant une périodicité à quatre feuillets le long de l'axe c .

Lorsque les conditions de cristallisation sont hétérogènes, les échantillons sont composés d'un mélange de diverses phases interstratifiées $3R/2H$, $2H/3R$ et $2O/2H$, cette dernière représentant un nouveau type de désordre structural caractérisé par une interstratification aléatoire de feuillets incommensurables dont le formalisme mathématique avait été décrit par Plançon (1976) mais qui n'avait jamais été observée jusqu'à présent. Nous avons mis en évidence le fait qu'avec l'augmentation de la température de synthèse, les feuillets de type $3R$ disparaissent au profit des feuillets $2H$ puis $2O$, dont nous avons montré la stabilité thermique plus élevée.

La comparaison des caractéristiques de chacune des variétés de birnessite étudiées dans ce travail, ou déjà décrites dans la littérature, nous a permis d'illustrer au cours du dernier chapitre l'influence plus ou moins marquée des paramètres physico-chimiques mis en jeu lors du procédé de synthèse de la birnessite. Nous avons vu que le facteur principal, pour les réactions réalisées à température douce, était le degré d'oxydation moyen du manganèse dans le mélange réactionnel initial qui conditionne la présence de cations Mn^{3+} . Le mode d'empilement, principalement monoclinique, peut varier légèrement en fonction de la nature du cation interfoliaire, cette variation étant plus radicale cependant pour les cations fortement hydratés comme Mg^{2+} et Ca^{2+} . Le deuxième paramètre ayant un contrôle majeur sur la structure est la température de synthèse.

Nous avons également illustré tout au long de ce travail la relation fondamentale entre l'*origine du déficit de charge foliaire* (lacunes ou coexistence des cations Mn hétérovalents dans le feuillet) et la *symétrie des feuillets* de la birnessite (hexagonale *vs.* orthogonale)

Le potentiel d'évolution de la structure avec le pH semble contrôlé par la présence de cations Mn^{3+} dans les feuillets. La réaction de dismutation de ces cations et leur migration pour partie dans l'espace interfoliaire entraîne un changement de la symétrie du feuillet qui devient hexagonale, et éventuellement du mode d'empilement (orthogonal). L'enregistrement des diffractogrammes X de chaque variété à différentes températures entre 150°s et 350°C (*in situ*) ou après traitement thermique à 450-600°C a ainsi permis de montrer des différences de stabilité thermique, en faveur des structures *2H* et *2O*.

Perspectives

Les perspectives de travail sont nombreuses. Il serait intéressant de poursuivre le travail de comparaison des caractéristiques structurales ébauchées à la fin de ce manuscrit, afin de comprendre en détail les mécanismes chimiques mis en jeu lors de la formation de la birnessite. En vue des applications en géochimie des sols pollués, les investigations devront être orientées maintenant vers le comportement en présence de métaux lourds de la structure des nouvelles variétés de birnessite que nous venons d'étudier, comme cela a déjà été fait pour la birnessite « monoclinique » (Drits et al., 2002; Manceau et al., 2002; Lanson et al., 2002b), ainsi qu'une caractérisation fine de la birnessite naturelle.

D'un point de vue purement cristallographique, la structure de la busérite reste à résoudre en suivant la démarche d'étude décrite par Drits et al. (1998) pour la birnessite calcique OSOS, comme l'ont montré les études préliminaires. Deuxièmement, la birnessite saturée au baryum n'a pas livré tous ses secrets, même si nous avons déjà été capables de

proposer, à l'aide de techniques d'analyse simples, une distribution approchée des cations interfoliaires. L'enregistrement du cliché de diffraction des électrons sur caméra CCD permettra sans doute de mieux appréhender la distribution d'intensité des taches de surstructure, que l'on pourra alors recalculer avec des programmes de simulation adaptés afin de déterminer plus précisément les positions des cations Ba^{2+} . L'exploitation des clichés haute-résolution acquis au cours de ce travail devrait également permettre d'imager cette distribution des cations Ba^{2+} .

Enfin, si nous avons déjà pu très largement étudier la structure de la birnessite haute-température, en décrivant non seulement les structures régulières mais également les différents types d'hétérogénéités qu'il est possible de rencontrer, la taille inhabituellement grosse des cristaux a déjà permis de réaliser, pour la première fois, une étude de diffraction X sur un monocristal micrométrique, en utilisant le rayonnement synchrotron. Ces travaux réalisés à l'ESRF par David Flot, Bruno Lanson et Manfred Burghammer, sur un cristal de $2 \times 2 \times 2 \mu\text{m}$ de birnessite synthétisée à 800°C , ont permis de confirmer les résultats des présentes études sur poudres et d'en affiner les caractéristiques structurales. Ce type d'étude diffractométrique sur de si petits monocristaux n'avait jusqu'à présent été réalisé qu'une seule fois, sur de la kaolinite (Neder et al., 1999). Des données similaires ont été enregistrées sur un cristal de birnessite KBi-1000, Celle-ci confirme d'ores et déjà le caractère maclé de ces cristaux que l'on avait décelé sur les clichés SAED lorsque l'on s'éloignait de l'extrême bord des cristaux clivés. L'exploitation de ces données de diffraction X sur monocristal pour KBi-1000 reste un défi qu'il sera intéressant de relever.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1973) International Tables for X-Ray Crystallography.

(1987) International Tables for Crystallography.

Banerjee, D., et Nesbitt, H. (1999) Oxidation of Aqueous Cr(III) at Birnessite Surfaces: Constraints on Reaction Mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11-12), 1671-1687.

Banerjee, D., et Nesbitt, H.W. (2000) XPS Study of Reductive Dissolution of Birnessite by H₂SeO₃ with Constraints on Reaction Mechanism. *American Mineralogist*, 85, 817-825.

Bartoli, C. (1997) Contribution à l'Etude Structurale des Birnessites Monocliniques Saturées au Potassium et au Rubidium, *Thèse d'Université en Chimie*, p. 234. Université d'Orléans, Orléans - France.

Beaufort, D., Baronnet, A., Lanson, B., et Meunier, A. (1997) Corrensite: a Single Phase or a Mixed Layer Phyllisilicate in the Saponite-to-chlorite conversion Serie? A Case of Sancerre-Couy Deep Drill Hole (France). *American Mineralogist*, 82(1-2), 109-124.

Ben Brahim, J., Armagan, N., Besson, G., et Tchoubar, C. (1986) Méthode Diffractométrique de Caractérisation des Etats d'Hydratation des Smectites: Stabilité Relative des Couches d'Eau Insérées (Smectites Sodiques Monocouches). *Clay Minerals*, 21(2), 111-124.

Bish, D.L., et Post, J.E. (1989) Modern Powder Diffraction. The Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Bookin, A.S., et Drits, V.A. (1993) Polytype Diversity of the Hydrotalcite-like minerals. I. Possible Polytypes and their Diffraction Features. *Clays and Clay Minerals*, 41(5), 551-557.

Bricker, O. (1965) Some Stability Relations in the System Mn-O₂-H₂O at 25° and one Atmosphere Total Pressure. *The American Mineralogist*, 50, 1296-1354.

Brindley, et Méring. (1957-1951) Diffraction des Rayons X par les Structures en Couches Désordonnées. *Acta Crystallographica*, 4, 441-447.

- Brindley, G.W., et Brown, G. (1980) Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification. *Mineralogical Society*, London,p.
- Brock, S.L., Duan, N., Tian, Z.R., Giraldo, O., Zhou, H., et Suib, S.L. (1998) A Review of Porous Manganese Dioxide Materials. *Chemistry of Materials*, 10(10), 2619-2628.
- Brown, G.E., Foster, A.L., et Ostergren, J.D. (1999) Mineral Surfaces and Bioavailability of Heavy Metals: A Molecular-Scale Perspective, *National Academy of Sciences*, 96, 3388-3395.
- Burns, R., et Burns, V. (1977) The Mineralogy and Crystal Chemistry of Deep-Sea Manganese Nodules, a Polymetallic Resource of the Twenty-First Century. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London (A)*, 286, 283-301.
- Burns, V., et Burns, R. (1978) Post-Depositional Metal Enrichment Processes inside Manganese Nodules from the North Equatorial Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 39, 341-348.
- Chao, T.T., et Theobald, J.P.K. (1976) The Significance of Secondary Iron and Manganese Oxides in Geochemical Exploration. *Economic Geology*, 71, 1560-1569.
- Chen, R., Chirayil, T., Zavalij, P., et Whittingham, M.S. (1996b) The Hydrothermal Synthesis of Sodium Manganese oxide and a Lithium Vanadium Oxide. *Solid State Ionics*, 86-88, 1-7.
- Chen, R., Zavalij, P., et Whittingham, M.S. (1996a) Hydrothermal Synthesis and Characterization of $K_xMnO_{2.5}H_2O$. *Chemistry of Materials*, 8(6), 1275-1280.
- Ching, S., Landrigan, J.A., Jorgensen, M.L., Duan, N., Suib, S.L., et O'Young, C.L. (1995) Sol-Gel Synthesis of Birnessite from $KMnO_4$ and Simple Sugars. *Chemistry of Materials*, 7, 1604-1606.
- Ching, S., Petrovay, D.J., Jorgensen, M.L., et Suib, S.L. (1997) Sol-Gel Synthesis of layered Birnessite-Type Manganese Oxides. *Inorganic Chemistry*, 36(5), 883-890.
- Chukhrov, F.V., Gorschkov, A.I., Rudnitskaya, E.S., et Sivtsov, A.V. (1978) Birnessite Characterization. *Investiya Akademii Nauk, SSSR, Seriya Geologicheskaya*, 9, 67-76.
- Chukhrov, F.V.. (1979).
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Vitovskaya, E.S., et Drits, V.A. (1980) Cristallochemical Nature of Co-Ni Asbolane. *Izvestia Akademii Nauk SSSR. Geologia Seria*, 6, 75-81 (in Russian).
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I. (1981).
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., et Drits, V.A. (1982) New Structural Variant of Asbolane. *Izvestia Akademii Nauk SSSR. Geologia Seria*, 6, 69-77 (in Russian).

- Chukhrov, F.V., Sakharov, B.A., Gorshkov, A.I., Drits, V.A., et Dikov, Y.P. (1985) Crystal Structure of Birnessite from the Pacific Ocean. *International Geology Review*, 27(9), 1082-1088.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., et Drits, V.A.. (1989) Supergenic Manganese Hydrous Oxides. 208 p, Moscow.
- Cornell, R.M., et Giovanoli, R. (1988) Transformation of Hausmannite into Birnessite in Alkaline Media. *Clays and Clay Minerals*, 36(3), 249-257.
- Delmas, C., Fouassier, C., et Hagenmuller, P. (1980) Structural Classification and Properties of the Layered Oxides. *Physica*, 99B, 81-85.
- Doeff, M.M., Anapolsky, A., Edman, L.R., Thomas J., and De Jonghe, L.C. (2001) A High-Rate Manganese Oxide for Rechargeable Lithium Battery Applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(3), A230-A236.
- Drits, V.A., et Sakharov, B. (1976) X-Ray Structure Analysis of Interstratified Minerals. 255 pp (in russian) p, Nauka, Moscow.
- Drits, V.A., Petrova, V.A., et Gorshkov, A.I. (1985) Manganese Minerals of Fe-Mn Nodules from the Sediments of the Central Part of Pacific Ocean and their Post-Sedimentation Transformation. *Lithology and Row Materials*, 3, 17-39.
- Drits, V.A. (1987) Electron Diffraction and High-Resolution Electron Microscopy of Mineral Structures. 304 p. *Spring-Verlag*, New-York.
- Drits, V.A., Tchoubar, C., of, w.t.c., Besson, G., Bookin, A.S., Rousseaux, F., Sakharov, B., et Tchoubar, D. (1990) X-Rays Diffraction by Disordered Lamellar Structures: Theory and Applications to Microdivided Silicates and Carbons. 370 p. *Spring-Verlag*, New-York.
- Drits, V.A., Varaxina, T.V., Sakharov, B., et Plançon, A. (1994) A simple Technique for Identification of One-Dimensional Powder X-Ray Diffraction for Mixed-Layer Illite-Smectites and Other Interstratified Minerals. *Clays and Clay Minerals*, 42(4), 382-390.
- Drits, V.A., et McCarty, D. (1996) The Nature of Diffraction Effects from Illite-Smectite Consisting of Interstratified Trans-Vacant and Cis-Vacant 2:1 Layers: A Semi-Quantitative Technique for Determination of Layer-Type Content. *American Mineralogist*, 81, 852-863.
- Drits, V.A., Silvester, E., Gorshkov, A.I., et Manceau, A. (1997a) Structure of Synthetic Monoclinic Na-Rich Birnessite and Hexagonal Birnessite: I. Results from X-rays

- Diffraction and Selected Area Electron Diffraction. *American Mineralogist*, 82(9-10), 946-961.
- Drits, V.A. (1997b) Mixed-Layer Minerals. In S. Merlino, Ed, EMU Notes in Mineralogy, 1, Chapter 2., p. 153-190. Eötvös University Press.
- Drits, V., Srodon, J., et Eberl, D.D. (1997c) XRD Measurement of Mean Illite thickness : Reappraisal of the Kubler Index and the Scherrer Equation.
- Drits, V.A., Lanson, B., Gorshkov, A.I., et Manceau, A. (1998) Substructure and Superstructure of Four-Layer Ca-Exchanged Birnessite. *American Mineralogist*, 83(1-2), 97-118.
- Drits, V.A., Lanson, B., Bougerol-Chaillout, C., Gorshkov, A.I., et Manceau, A. (2002) Structural Chemistry of Heavy Metal Sorbed Birnessites. Part 2: Results from Electron Diffraction. *American Mineralogist*, submitted.
- Duff, M.C., Hunter, D.B., Triay, I.R., Bertsch, P.M., Reed, D.T., Sutton, S.R., Shea-McCarthy, G., Kitten, J., Eng, P., J, C.S., et Vaniman, D.T. (1999) Mineral Associations and Average Oxidation States of Sorbed Pu on Tuff. *Environmental Science and Technology*, 33, 2163-2169.
- Eberhart, J.-P. (1997) Analyse structurale et chimique des matériaux. 614 p. *Dunod*, Paris.
- Ergun, S. (1970) X-Ray Scattering by Very Defective Lattices. *Physical Review B*, 1(8), 3371-3380.
- Evans, H., et Allman, R. (1968) The Crystal Structure and Crystal chemistry of Valleriite. *Zeitschrift für Kristallographie*, 127, 73-93.
- Feitknecht, W., et Marti, W. (1945) Über die Oxydation von $Mn(OH)_2$ mit Molekularem Sauerstoff. *Helvetica Chimia Acta*, 29, 129-148, 149-156.
- Feng, Q., Sun, E.H., Yanagisawa, K., et Yamasaki, N. (1997a) Synthesis of Birnessite-Type Sodium Manganese Oxides by Solution Reaction and Hydrothermal Methods. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 105(7), 564-568.
- Feng, Q., Honbu, C., Yanagisawa, K., et Yamasaki, N. (1998a) Synthesis of Lithiophorite with Sandwich Layered Structure by Hydrothermal Soft Chemical Process. *Chemistry Letters*, 757-758.
- Feng, Q., Kanoh, H., et Ooi, K. (1999a) Manganese Oxide Porous Crystals. *Journal of Materials Chemistry*, 9(2), 319-333.
- Feng, Q., Liu, L., et Yanagisawa, K. (2000) Effects of Synthesis Parameters on the Formation of Birnessite-Type Manganese Oxides. *Journal of Materials Science Letters*, 19, 1567-1570.

- Gao, Q., Giraldo, O., Tong, W., et Suib, S.L. (2001) Preparation of Nanometer-Sized Manganese Oxides by Intercalation of Organic Ammonium Ions in Synthetic Birnessite OL-1. *Chemistry of Materials*, 13, 778-786.
- Giovanoli, R. (1969) A Simplified Scheme for the Polymorphisme in the Manganese Dioxides. *Chimia*, 23(12), 470-472.
- Giovanoli, R. (1985) Layer Structures and Tunnel Structures in Manganates. *Chem. Erde*, 44, 227-244.
- Giovanoli, R., Stähli, E., et Feitknecht, W. (1970a) Über Oxidhydroxide des vierwertigen Mangans mit Schichtengitter. 1. Mitteilung: Natriummangan (II,III) manganat (IV). *Helvetica Chimica Acta*, 53, 209-220.
- Giovanoli, R., Stälhi, E., et Feitknecht, W. (1970b) Über Oxidhydroxide des vierwertigen Mangans mit Schichtengitter. 2. Mitteilung: mangan (III)-manganat (IV). *Helvetica Chimica Acta*, 53, 453-464.
- Glemser, O. et al.. (1961) *Zeitung für Anorganische Chemistry*, 309(1), 18-121.
- Herbstein, F.H., Ron, G., et Weissman, A. (1971) The Thermal Decomposition of Potassium Permanganate and related Substances. Part I. Chemical Aspect. *Journal of the Chemical Society A*, 1821-1826.
- Hunsoo, C. (1994) Mineralogical Study on the Interlayer Water in 10Å Phyllomanganates, Geological Sciences, p. 130. Thèse de doctorat, Seoul - Corée.
- Jeong, Y.U., et Manthiram, A. (2001) Synthesis of $\text{Na}_x\text{MnO}_{2+\delta}$ by reduction of Aqueous Sodium Permanganate with Sodium Iodide. *Journal of the Solid State Chemistry*, 156, 331-338.
- Jones, L.H.P., et Milne, A.A. (1956) *Mineralogical Magazine*, 31, 283.
- Kim, S.H., Kim, S.J., et Oh, S.M. (1999) Preparation of Layered MnO_2 via Thermal Decomposition of KMnO_4 and its Electrochemical Characterizations. *Chemistry of Materials*, 11(3), 557-563.
- Kim, S.A., Im, W.M., Hong, J.K., et Oh, S.M. (2000) Factors Controlling the Stability of O3- and P2- Type Layered MnO_2 Structures and Spinel Transition Tendency in Li Secondary Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(2), 413-419.
- Klug, H., et Alexander, L. (1974) X-Ray Diffraction Procedures: for Polycrystalline and Amorphous Materials. 966 p. Wiley-Interscience.
- Kuma, K., Usui, A., Paplawsky, W., Gedulin, B., et Arrhenius, G. (1994) Crystal Structures of Synthetic 7Å and 10Å Manganates Substituted by Mono- and Divalent Cations. *Mineralogical Magazine*, 58, 425-447.

- Lanson, B., Drits, V.A., Silvester, E., et Manceau, A. (2000) Structure of H-Exchanged Hexagonal Birnessite and its Mechanism of Formation from Na-Rich Monoclinic Buserite at low pH. *American Mineralogist*, 85, 826-838.
- Lanson, B., Drits, V.A., Feng, Q., et Manceau, A. (2002a) Crystal Structure Determination of Synthetic Na-Rich Birnessite: Evidence for a Triclinic One-Layer Cell. *American Mineralogist*, soumis.
- Lanson, B., Drits, V., Gaillot, A.-C., Silvester, E.J., Plançon, A., et Manceau, A. (2002b) Structural Chemistry of Heavy Metal Sorbed Birnessites. Part 1: Results from X-Ray Diffraction. *American Mineralogist*, soumis.
- Le Goff, P., Baffier, N., Bach, S., et Pereira-Ramos, J. (1994) Structural and Electrochemical Properties of Layered Manganese Dioxides in Relation to their Synthesis: Classical and Sol-Gel Route. *Journal of Materials Chemistry*, 4(6), 875-881.
- Le Goff, P., Baffier, N., Bach, S., et Pereira-Ramos, J.P. (1996) Synthesis, Ion Exchange and Electrochemical Properties of Lamellar Phyllomanganates of the Birnessite Group. *Materials Research Bulletin*, 31(1), 63-75.
- Luo, J., Zhang, Q., Huang, A., Giraldo, O., et Suib, S. (1999) Double-Aging Method for Preparation of Stabilized Na-Buserite and transformations to Todorokites Incorporated with Various Metal. *Inorganic Chemistry*, 38, 6106-6113.
- Ma, Y., Luo, J., et Suib, S. (1999a) Syntheses of Birnessites Using Alcohols as Reducing Reagents: Effects of Synthesis Parameters on the Formation of Birnessites. *Chemistry of Materials*, 11(8), 1972-1979.
- Manceau, A. (1990) Distribution of Fe in the Octahedral Sheet of Trioctahedral Micas by Polarized EXAFS. *Physics and Chemistry of Minerals*, 17, 363-370.
- Manceau, A., Gorshkov, A.I., et Drits, V.A. (1992b) Structural Chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in Manganese Hydrous Oxides : Part II. Information from EXAFS Spectroscopy and Electron and X-Ray Diffraction. *American Mineralogist*, 77, 1144-1157.
- Manceau, A., et Charlet, L. (1992c) X-Ray Absorption Spectroscopic Study of the Sorption of Cr(III) at the Oxide-Water Interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 148(425-447), 425-442.
- Manceau, A., Drits, V.A., Silvester, E., Bartoli, C., et Lanson, B. (1997) Structural Mechanism of Co^{2+} Oxidation by the Phyllomanganate Buserite. *American Mineralogist*, 82(11-12), 1150-1175.
- Manceau, A., Schlegel, M.L., Chateigner, D., Lanson, B., Bartoli, C., et Gates, W.P. (1999) Application of Polarized EXAFS to Fine-Grained Layered Minerals. In *T.C.M.S. eds.*,

- Boulder, Co. *CMS Workshop Lectures*, Ed, *Synchrotron X-ray Methods in Clay Science*, Schulze D.G., Stucki, J.W. & Bertsch P.M., 9, p. 68-114.
- Manceau, A., Schlegel, M.L., Musso, M., Sole, V.A., Gauthier, C., Petit, P.E., et Trolard, F. (2000) Crystal Chemistry of Trace Elements in Natural and Synthetic Goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(21), 3643-3661.
- Manceau, A., Lanson, B., et Drits, V.A. (2002) Structural Chemistry of Heavy Metal Sorbed Birnessites. Part 3: Results from Powder and Polarized EXAFS Spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, soumis.
- McKenzie, R.M. (1967) The Sorption of Cobalt by Manganese Minerals in Soils. *Australian Journal of the Soil Research*, 5, 235-246.
- McKenzie, R.M. (1980) The Adsorption of Lead and Other Heavy Metals on Oxides of Manganese and Iron. *Australian Journal of Soil Research*, 18, 61-73.
- Mench, M.J., Vangronsveld, J., Didier, V., et Clijsters, H. (1994) Evaluation of Metal Mobility, Plant Availability and Immobilization by Chemical Agents in a Limed-Silty Soil. *Environmental Pollution*, 86(279-286).
- Mench, M.J., Manceau, A., Vangronsveld, J., Clijster, H., et Mocquet, B. (2000) Capacity of Soil Amendments in Lowering the Phytoavailability of Sludge-Borne Zinc. *Agronomie*, 20, 1-??
- Méring, J. (1949) L'Interférence des Rayons X dans les Systèmes à Stratification Désordonnée. *Acta Crystallographica*, 2, 371-377.
- Nesbitt, H.W., et Barnejee, D. (1998) Interpretation of XPS Mn(2p) Spectra of Mn Oxyhydroxides and Constraints on the Mechanism of MnO₂ Precipitation. *American Mineralogist*, 83, 305-315.
- Norby, P. (1997) Synchrotron Powder Diffraction using Imaging Plates: Crystal Structure Determination and Rietveld Refinement. *Journal of Applied Crystallography*, 30, 21-30.
- Organova, N.I., Drits, V.A., et Dimitrik, A.L. (1974) Selected-Area Electron Diffraction Study of a Type II "Valleriite-like" mineral. *American Mineralogist*, 59(1-2), 190-200.
- Paterson, E., Swaffield, R., et Clark, L. (1994) The Influence of Structure on Ba and K Uptake by a Synthetic Phyllomanganate. *Clay Minerals*, 29(2), 215-222.
- Paulsen, J.M., et Dahn, J.R. (2000b) O₂ Structure Li_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂: A New Layered Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. II. Structure, Composition and Properties. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(7), 2478-2485.

- Plançon, A. (1976) Phénomène de diffraction produit par les systèmes stratifiés comportant simultanément des feuillets de nature différente et des fautes d'empilement. Application à l'étude qualitative et quantitative des défauts dans les kaolinites partiellement desordonnées., *Thèse de doctorat en Sciences Physiques*, p. 89. Orléans, Orléans - France.
- Plançon, A. (1981) Diffraction by Layer Structures Containing Different Kinds of Layers and Stacking Faults. *Journal of Applied Crystallography*, 14, 300-304.
- Plançon, A. (2002) CALCIPOW - a program for calculating the diffraction by disordered lamellar structures. *Journal of Applied Crystallography*, accepté, sous presse.
- Post, J.E., et Appleman, D.E. (1988) Chalcophanite, $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: New Crystal-Structure Determinations. *American Mineralogist*, 73, 1401-1404.
- Post, J.E., et Veblen, D.R. (1990) Crystal Determinations of Synthetic Sodium, Magnesium, and Potassium Birnessite using TEM and the Rietveld Method. *American Mineralogist*, 75, 477-489.
- Post, J.E., et Veblen, D.R. (1994) Crystal Structure Refinement of Lithiophorite. *American Mineralogist*, 79, 370-374.
- Post, J.E. (1999) Manganese oxide Minerals: Crystal Structures and Economic and Environmental Significance. *Proceedings on the National Academy of Sciences of the USA - Papers from a National Academy of Sciences Colloquium on Geology, Mineralogy, and Human Welfare*, 96(7), 3447-3454.
- Ramsdell, L.S. (1947) Studies on Silicon Carbide. *American Mineralogist*, 32, 64-67.
- Reynolds, R.C. (1980) Interstratified Clay Minerals. In G.W. Brindley, et G. Brown, Eds, *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, p. 229-304. Mineralogical Society, London.
- Sato, T., Watanabe, T., et Otsuka, R. (1992) Effects of Layer Charge, Charge Location, and Energy Change on Expansion Properties of Dioctahedral Smectites. *Clays and Clay Minerals*, 40(1), 103-113.
- Shannon, R.D., Gummerman, P.S., et Chenavas, J. (1975) Effect of Octahedral Distorsion on Mn^{3+} -O Distances. *American Mineralogist*, 60, 714-716.
- Shannon, R.D. (1976) Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies in Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32, 751-767.
- Shen, Y.F., Zenger, R.P., DeGuzman, R.N., Suib, S.L., McCurdy, L., Potter, D.I., et O'Young, C.L. (1992) Octahedral Molecular Sieves: Preparation, Characterization, and Applications. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communication*, 1213-1214.

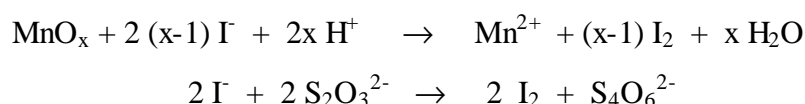
- Shen, Y.F., Suib, S.L., et O'Young, C.L. (1994) Effects of Inorganic Cation Template on Octahedral Molecular Sieves of Manganese Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 116, 11020-11029.
- Silvester, E.J., Charlet, L., et Manceau, A. (1995) The mechanism of chromium(III) oxidation by Na-buserite. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 16662-16772.
- Silvester, E., Manceau, A., et Drits, V.A. (1997) Structure of Synthetic Monoclinic Na-Rich Birnessite an Hexagonal Birnessite: II. Results from Chemical Studies and EXAFS Spectroscopy. *American Mineralogist*, 82(9-10), 962-978.
- Sorem, R.K., et Camaron, A.N. (1960) *Economic Geology*, 55, 278.
- Srodon, J., Eberl, D.D., et Drits, V.A. (2000) Evolution of Fundamental-Particle Size During Illitization of Smectite and Implications for Reaction Mechanism. *Clays and Clay Minerals*, 48(4), 446-458.
- Stone, A.T., et Morgan, J.J. (1984) Reductive dissolution of manganese (III) and manganese (IV) oxides by organics. *Environmental Science & Technology*, 18, 617-624.
- Suib, S. (1998) Microporous Manganese Oxide. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 3(1), 63-70.
- Taylor. (1964).
- Tian, Z.-R., Xia, G., Luo, J., Suib, S.L., et Navrotsky, A. (2000) Effects of Water, Cations, and Structure on Energetics of Layer and Framework Phases, $\text{Na}_x\text{Mg}_y\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 5035-5039.
- Töpfer, J., Trari, M., Graveriau, P., Chaminade, J.P., et Doumerc, J.P. (1995) Crystal Growth and Reinvestigation of the Crystal Structure of Crednerite, CuMnO_2 . *Zeitschrift für Kristallographie*, 210, 184-187.
- Tournassat, C., Charlet, L., Bosbach, D., et Manceau, A. (2002) Arsenic (III) Oxidation by Birnessite and Precipitation of Manganese (II) Arsenate. *Environmental Sciences and Technologie*, accepté.
- Tu, S., Racz, G.J., et Goh, T.B. (1994) Transformations of Synthetic Birnessite as Affected by pH and Manganese Concentration. *Clays and Clay Minerals*, 42(3), 321-330.
- Turekian, K.K., et Wedepohl, K.L. (1961) *Geological Society of America Bulletin*, 72, 175-192.
- Usui, A., et Mita, N. (1995) Geochemistry and Mineralogy of a Modern Buserite Deposit from a hot Spring in Hokkaido, Japan. *Clays and Clay Minerals*, 43(1), 116-127.
- Waasmaier, D., et Kirfel, A. (1995) New Analytical Scattering-Factor Functions for Free Atoms and Ions. *Acta Crystallographica*, A51(3), 416-431.

- Wong, S.T., et Cheng, S. (1992) Synthesis and Characterization of Pillared Buserite. *Inorganic Chemistry*, 31(7?), ?? (8p.).
- Yang, D.S., et Wang, M.K. (2001) Syntheses and Characterization of Well-Crystallized Birnessite. *Chemistry of Materials*, 13, 2589-2594.
- Yao, W., et Millero, F.J. (1996) Adsorption of Phosphate on Manganese Dioxide in Seawater. *Environmental Science and Technology*, 30(2), 536-541.

ANNEXE A. Degré d'oxydation moyen du manganèse : protocoles de titration

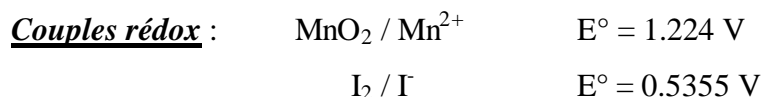
A.1. Titration iodométrique

La titration iodométrique [Murray, 1984 #237] consiste en la réduction de l'oxyde de manganèse en Mn^{2+} par une solution d'iode KI et la titration en retour de I_2 formé par réduction d'une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. L'ajout d'amidon (indicateur coloré) en fin de titration permet d'affiner la détermination du point d'équivalence en rendant le changement de couleur plus facile à détecter.

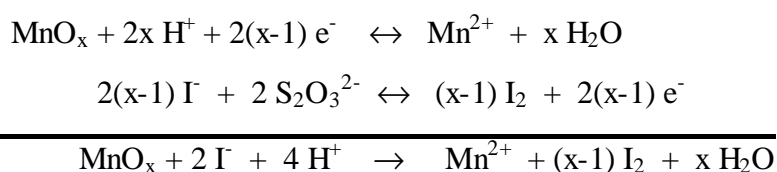


A.1.1. *Procédure de titration et équations*

Dans un erlenmeyer peser 10 mg de birnessite. Ajouter 1 mL de solution $\text{NaI}(4\text{M}) / \text{NaOH}(8\text{M})$ légèrement chauffée ($\sim 40^\circ\text{C}$) acidifiée avec 2 mL d'acide H_2SO_4 1:5. Agiter vigoureusement cette solution orange-rouge pendant 10 minutes afin de réduire totalement l'oxyde de manganèse.

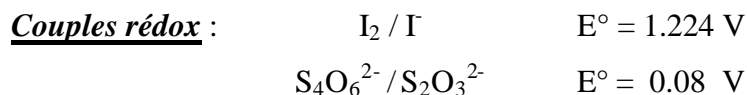


1ère réaction rédox : Réduction de l'oxyde de manganèse

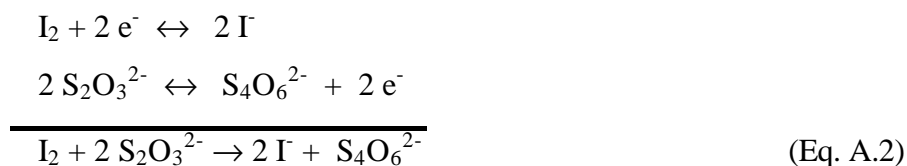


(Eq. A.1)

Titrer cette solution à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.0025 M placée dans une burette. Lorsque la solution devient jaune pâle, ajouter 4 mL d'empois d'amidon : celle-ci prend alors une couleur bleu-vert. Ajouter alors lentement du thiosulfate de sodium jusqu'à ce que la couleur bleu, témoin de la présence de I_2 , disparaisse.



2^{ème} réaction rédox : dosage par le thiosulfate de sodium



A.1.2. Calcul du degré d'oxydation moyen du manganèse

En combinant les équations (Eq. A.1) et (Eq. A.2), nous obtenons :

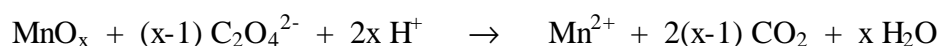
$C.V = 2(x-1) n(\text{Mn}^{2+}) = 2(x-1) n(\text{Mn dans MnO}_x)$, où C et V représente la concentration et le volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ versé au point de virage.

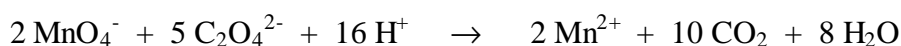
D'où
$$x = 1 + \frac{C.V}{2n(\text{Mn}^{2+})} \quad (\text{Eq. A.3})$$

2x dans MnO_x est le degré d'oxydation moyen du manganèse.

A.2. Titration à l'aide de l'oxalate

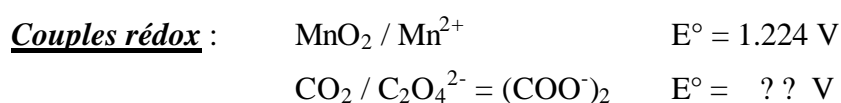
Sur le même principe, la tritration à l'aide de l'oxalate de sodium [Freeman, 1971 #235; Silvester, 1997 #215] ou de l'acide oxalique [Feng, 1992 #252] consiste en la réduction de la birnessite en Mn^{2+} par oxydation de l'oxalate de sodium en CO_2 , et le dosage en retour de l'excès d'oxalate par une solution de permanganate de potassium KMnO_4 selon :



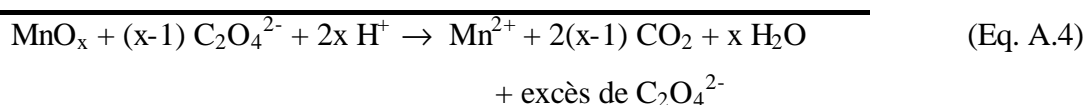
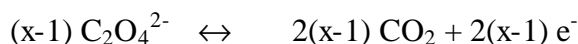
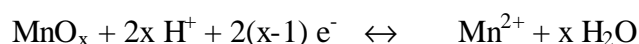


A.2.1. Procédure de titration et équations

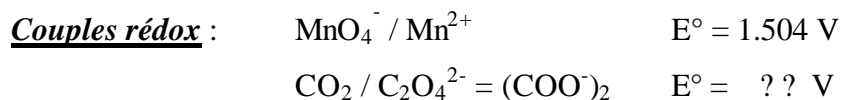
Dans un erlenmeyer de 50 mL verser 5 mL de solution de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.2N. Acidifier avec 2.5 mL d'acide H_2SO_4 concentré. Ajouter 25 mL de suspension de busérite à 2 g/L homogénéisée aux ultra-sons. Laisser agiter 15 à 30 minutes, jusqu'à ce que la réaction de réduction-dissolution de l'oxyde de manganèse soit complète. La solution à doser doit être incolore, sans particules en suspension.



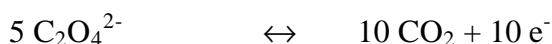
1^{ère} réaction rédox : Réduction de l'oxyde de manganèse



Titrer cette solution à l'aide d'une solution de KMnO_4 (0.01M). Verser goutte à goutte dans l'erlenmeyer placé sur un agitateur magnétique, en laissant toujours la couleur rose disparaître avant d'ajouter une goutte supplémentaire. Il est possible de suivre l'évolution du potentiel rédox de la solution.



2^{ème} réaction rédox : dosage par le permanganate



A.2.2. Calcul du degré d'oxydation moyen du manganèse

En combinant les équations (Eq. A.4) et (Eq. A.5), nous obtenons :

$$C.V(\text{réaction}) = (x-1) n(\text{Mn dans MnO}_x)$$

et $C_p V_p = 2/5 C.V(\text{excès})$

où C, V(réaction) et V(excès) représente la concentration, le volume de la solution d'oxalate de sodium ayant réagi dans la réaction (Eq. A.4) et le volume en excès, respectivement, et C_p et V_p représentent la concentration et le volume de solution de KMnO_4 versé au point de virage (Eq. A.5).

$$\text{D'où} \quad x = 1 + \frac{C.V - 2.5C_p V_p}{n(\text{Mn}^{2+})} \quad (\text{Eq. A.6})$$

$2x$ dans MnO_x est le degré d'oxydation moyen du manganèse.

La quantité d'ions Mn^{2+} totale formée lors des réactions (Eq. A.4 et Eq. A.5) peut être déterminée par spectroscopie UV-Visible.

A.2.3. Détermination de $[\text{Mn}^{2+}]$ par spectroscopie UV-visible

Diluer la solution titrée selon le protocole décrit plus-haut dans une fiole de 50 ou 100 mL, pour se ramener à un volume connu. Cette dilution permet de s'affranchir des erreurs sur le volume d'eau ajouté pour rincer le bécher ayant contenu la suspension de birnessite. Conserver cette solution à l'abri de la lumière pour une analyse par spectrométrie d'absorption dans l'UV-Visible du Mn^{2+} en solution, sans trop tarder.

L'analyse de la concentration en Mn^{2+} dans la solution a été réalisée en suivant la procédure décrite par [Charlot, #502]. La ré-oxydation des ions Mn^{2+} en MnO_4^- par le périodate de potassium KIO_3 permet de réaliser un dosage par colorimétrie..

Les solutions sont préparées en diluant 0.5mL de notre échantillon dans 50 mL d'eau ultra-pure. Acidifier avec un mélange de 10 mL d'acide sulfurique H_2SO_4 et 5 mL d'acide phosphorique H_3PO_4 concentrés. Ajouter ~0.3g de poudre de KIO_3 , et chauffer cette solution qui devient rosée puis fuchsia. Laisser refroidir, et diluer à 100 mL.

Une gamme d'étalons de KMnO_4 , de concentrations $5 \cdot 10^{-5}$, $7.5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-4} , $2.5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $7.5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3} , est préparée selon le même protocole. Le mélange d'acides sulfurique H_2SO_4 et phosphorique H_3PO_4 permet de stabiliser les solutions standards et d'innover la réduction du Mn(VII) en Mn(IV) (rougeoiement des solutions).

L'absorbance ε est mesurée entre 400 nm et 600 nm, pendant un temps d'intégration de 10sec, la mesure de la hauteur des pics d'absorbance à 524 nm et 544 nm en fonction de la concentration des solutions étalons permet de tracer une droite d'étalonnage et d'en déduire la concentration en Mn^{2+} initialement présents dans nos échantillons.

A.2.4. *Risques d'erreur*

- **réduction incomplète** de l'oxyde de manganèse
- **oxydation supplémentaire de l'oxalate de sodium** par l'oxygène, gazeux (de l'air) ou dissout (dans les solutions – [Freeman, 1971 #235])
- la réaction de réduction du manganèse peut être faite **sous atmosphère inerte** : flux d'argon (plus dense que l'air, et l'azote), ou de CO_2
- la réaction peut être faite **sous reflux**, c'est-à-dire en utilisant un ballon surmonté d'une cheminée en verre à double enveloppe permettant une circulation d'eau froide : les vapeurs de CO_2 , produites par la réaction d'oxydation de l'oxalate, se recondensent sur les parois froides de la colonne. Le haut de la colonne est donc saturé en CO_2 et évite l'oxydation additionnelle par l'oxygène de l'air.
- mauvaise évaluation de la zone de virage

Ces deux premières méthodes présentent plusieurs inconvénients majeurs : les concentrations des solutions doivent être connues avec précision, la masse de birnessite initiale également. De plus, elles nécessitent l'utilisation d'une autre technique (ICP ou spectroscopie UV-visible) pour mesurer les concentrations en Mn^{2+} qui induisent des incertitudes supplémentaires (en particulier dues aux dilutions et à l'étalonnage) et limitent la précision du résultat.

A.3. Titration potentiométrique à l'aide du pyrophosphate de sodium et le sel de Mohr

Le degré d'oxydation moyen du manganèse peut également être mesuré en utilisant la méthode de titration de [Lingane, 1946 #342] et [Vetter, 1966 #341]. Nous allons voir que cette méthode permet de s'affranchir des défauts des précédentes procédures de titration.

La titration potentiométrique se divise en trois étapes principales.

A.3.1. Première étape

50mL d'une solution de sel de Mohr $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4).6\text{H}_2\text{O}$ 0.02M, acidifiée avec 5mL d'acide sulfurique concentré, est titrée avec une solution de permanganate de potassium KMnO_4 0.02M. Cette solution de permanganate de potassium est préparée selon le protocole de (Freeman and Chapman, 1971), en dissolvant 3.06 g de KMnO_4 dans 1L d'eau pure Milli-Q 185 préalablement bouillie et dégazée sous argon. Après un mois gardée à l'abri de la lumière, la solution est filtrée à travers un verre fritté de porosité 4 ou un papier filtre de porosité 0.1 μm , afin d'enlever toutes les impuretés, les grains non-dissous et les particules solides de Mn(III,IV), puis conservée pour utilisation dans une bouteille en verre brun (+ papier aluminium) pour limiter la réaction de réduction du Mn(VII) en Mn(III,IV).

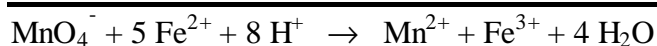
On appelle V_0 le volume de KMnO_4 nécessaire pour titrer 50 mL de la solution acidifiée de sel de Mohr 0.02M.

Les couples redox sont :

$\text{KMnO}_4 / \text{Mn}^{2+}$	$E_0 = 1.507 \text{ V}$
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$E_0 = 0.771 \text{ V}$

Equations :

$$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$$

$$5 \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + 5 \text{e}^-$$


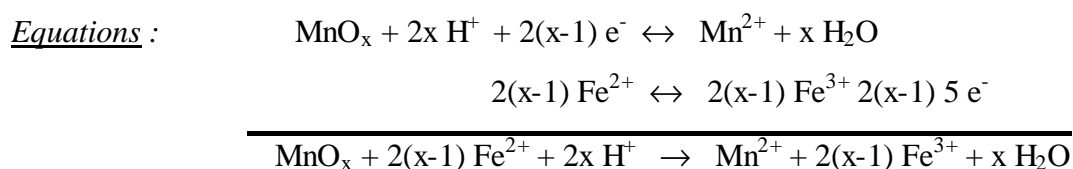
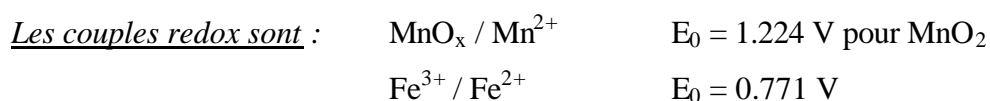
D'où,

$$5 n_{\text{perm}} = n_{\text{fer tot}}$$

$$5 C.V_0 = n_{\text{fer tot}}$$

A.3.2. Deuxième étape

Environ 35-40 mg de birnessite sont réduits dans 50 mL de la même solution de Sel de Mohr of 0.02, acidifiée dans 5mL d'acide sulfurique concentré. Il est fondamental que le volume sel de Mohr soit exactement le même que celui utilisé lors de la 1^{ère} titration. La dissolution réductrice des grains de birnessite par le ferII peut-être accélérée en plaçant le bécher dans un bain à ultra-sons pendant 10 à 15 minutes. Il est important de s'assurer qu'il ne reste plus de grains de Mn(III,IV) dans la solution avant d'entamer la titration.

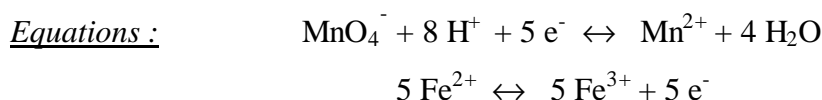
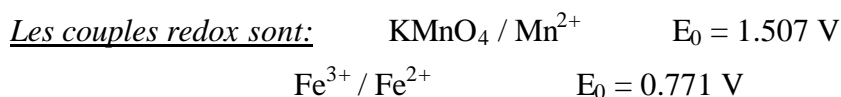


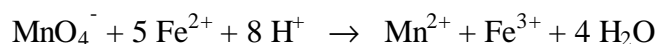
D'où, $2(x-1) n_{\text{manganèse}} = n_{\text{fer ayant réagit}}$

$2(x-1) n_{\text{MnO}_x} = n_{\text{fer ayant réagit}} = n_{\text{fer tot}} - n_{\text{fer excès}}$

La titration de l'excès de Fe^{2+} dans la solution de Fe/birnessite à l'aide de la solution de permanganate de potassium KMnO_4 0.02M, comme lors de la première étape, est menée à un pH <2 afin le Fe^{3+} formé avant (réaction avec la birnessite) et pendant la titration ne précipite pas et colore la solution en orange foncé, ce qui gêne considérablement l'évaluation de point de virage par colorimétrie (virage rosé). Le point d'équivalence peut aussi être déterminé par potentiométrie (très précis).

V_1 correspond au volume de KMnO_4 nécessaire pour titrer l'excès de Fe^{2+} . Il est important de ne pas dépasser ce point lors de la titration, afin de ne pas surestimer la quantité de Mn^{2+} à titrer dans la dernière étape.





D'où,

$$5 n_{\text{perm}} = n_{\text{fer excès}}$$

$$5 C.V_1 = n_{\text{fer excès}}$$

Or

$$2(x-1) n_{\text{MnOx}} = n_{\text{fer ayant réagit}} = n_{\text{fer tot}} - n_{\text{fer excès}}$$

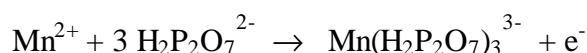
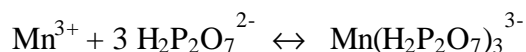
$$2(x-1) n_{\text{MnOx}} = 5 C.V_0 - 5 C.V_1$$

A.3.3. Troisième étape

La détermination de la quantité de Mn^{2+} formé lors de la titration précédente peut être déterminée par un autre dosage en retour. 8-10 g de pyrophosphate de sodium dans environ 100 mL d'eau pure Milli-Q (solution sursaturée en pyrophosphate) sont ajoutés à la solution de Fe/birnessite précédente. Le pH est ajusté à une valeur entre 6.5 et 6.6 en ajoutant suffisamment d'acide sulfurique concentré. La complexation provoquée par l'addition de permanganate de potassium est suivie par potentiométrie, en raison de la couleur rougeâtre du complexe ionique de pyrophosphate de manganèse formé qui empêche l'utilisation de la détermination du point de virage par colorimétrie classique.

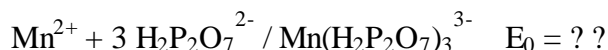
Le volume de KMnO_4 0.02M versé au point d'équivalence est appelé V_2 .

Réaction de complexation : $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + e^-$

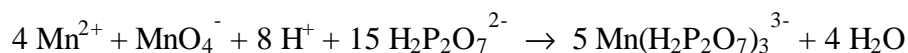
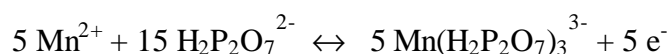


Cette étape permet la mesure du manganèse total en connaissant la masse molaire de l'oxyde de manganèse.

Les couples redox sont: $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ $E_0 = 1.507 \text{ V}$



Equations : $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$



$$\text{D'où,} \quad 4 n_{\text{perm}} = n_{\text{Mn}^{2+}} = n_{\text{MnO}_x} + n_{\text{Mn}} (\text{dosage fer})$$

$$\boxed{4 C \cdot V_2 = n_{\text{MnO}_x} + C \cdot V_1}$$

$$\text{Or} \quad 2(x-1) n_{\text{MnO}_x} = 5 C \cdot (V_0 - V_1)$$

A.3.4. Calcul du degré d'oxydation moyen du manganèse

Finalement :

- a) $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$: V_0
- b) $\text{MnO}_x + 2x \text{H}^+ + 2(x-1) \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2(x-1) \text{Fe}^{3+} + x \text{H}_2\text{O}$: V_1 (+ éq .a)
- c) $4 \text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 15 \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 5 \text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-} + 4 \text{H}_2\text{O}$: V_2

En combinant ces deux mesures, on peut s'affranchir de la masse molaire de l'oxyde de manganèse pour la détermination du degré d'oxygène actif de ce dernier. Ainsi en considérant ces équations, le degré d'oxygène actif est calculé par la relation :

$$2(x-1) = \frac{5 C (V_0 - V_1)}{4 C V_2 - C V_1}$$

$$\boxed{x = 1 + \frac{5}{8} \left(\frac{V_0 - V_1}{V_2 - \frac{V_1}{4}} \right)}$$

2x dans MnO_x est le degré d'oxydation moyen du manganèse.

Remarque :

Dans ce protocole de titration, on s'affranchit des mesures des concentrations et volume concernant la solution de sel de Mohr utilisée, ainsi que de la concentration de la solution de permanganate de potassium utilisée pour les titrations. La détermination de la quantité de Mn^{2+} formé lors de la réduction de la birnessite par le ferII (sel de Mohr, assez stable) ne nécessite l'utilisation de techniques aussi imprécises que l'ICP ou la spectroscopie UV-visible, ni même de dilution. Les seules sources d'erreur proviennent de la reproductibilité du volume de sel de Mohr utilisé dans les deux premières étapes, et des mesures de volume de permanganate versé jusqu'à la zone de virage déterminée par colorimétrie (V_0 et V_1) ou par potentiométrie (V_2).

ANNEXE B : Caractérisation thermique des échantillons de birnessite (ADT-TG)

B.1. Principe de l'ATD-TG

L'analyse thermique différentielle (ATD) mesure le flux thermique en μV entre l'échantillon et une référence inerte. Cette technique permet de suivre l'évolution de la structure en fonction de la température et de détecter les changements de phases que subit l'échantillon chauffé dans un four, qui se caractérisent par des pics endothermiques (déshydratation, fusion, ...) ou exothermiques (recristallisation par exemple), ainsi que la température à laquelle ont lieu ces transformations. L'analyse thermogravimétrique (ATG) enregistre la perte de poids que subit l'échantillon en fonction de la température.

Les analyses ATD-TG couplées ont été réalisées au laboratoire HYDRASA (HYDrogéologie, Argiles, Sols et Altérations) de l'Université de Poitiers sur un NETZSCH Simultan. Thermal Analyser STA 409 EP, dans l'intervalle de température 20°C - 1100°C , avec une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, afin de déterminer la quantité d'eau structurale contenue dans nos échantillons.

B.2. Birnessites "monocliniques"

	Température des pics ATD			Perte de poids (ATG) associée au second pic	Quantité de H_2O associée
	1 ^{er} pic	2 nd pic	3 ^e pic		
NaBi-giov	81°	140°	861°	8.56 %	0.51
NaBi-yang	90.6°	134°		7.64 %	0.45

Table B.1 : valeurs pour la famille des birnessites « monocliniques »

B.2.1. Echantillon birnessite NaBi (synthèse Giovanoli)

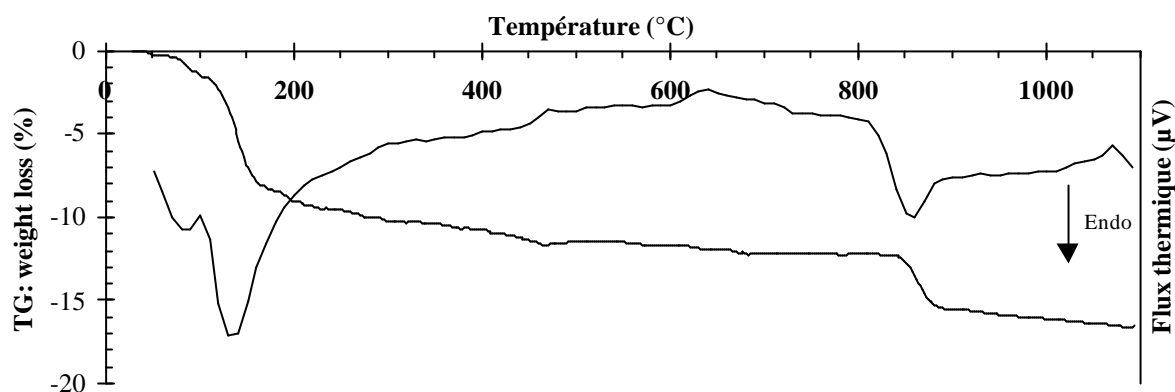


Figure B.1 Courbes ATD-TG couplées de la birnessite NaBi-giov obtenue par oxydation de MnCl_2 en milieu basique

B.2.2. Echantillon birnessite NaBi (vieillissement type Yang)

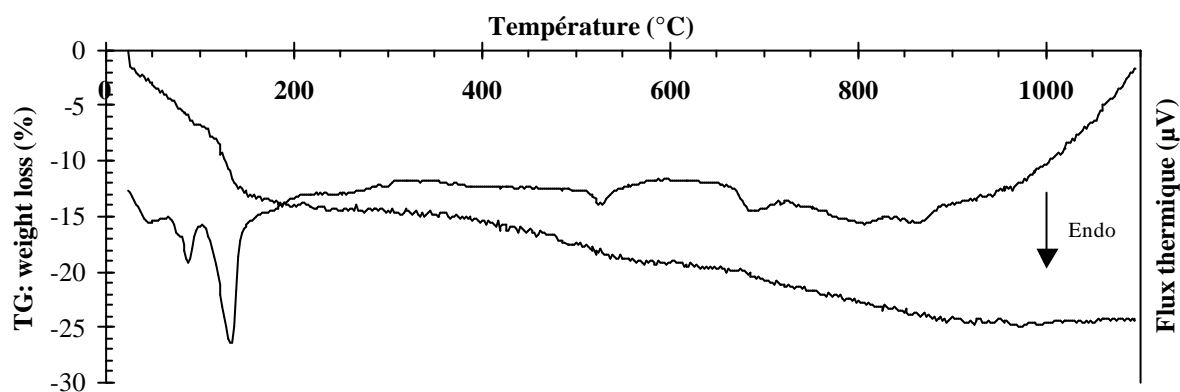


Figure B.2 : Courbes ATD-TG couplées de la birnessite NaBi-Yang obtenue par oxydation de MnCl_2 en milieu basique, et vieillie 4 jours à 110°C

B.3. Birnessites sol-gel

	Température des pics ATD			Perte de poids (ATG) associée au second pic	Quantité de H_2O associée
	1 ^{er} pic	2 nd pic	3 ^e pic		
KBi	81°	141°	891°	4.72%	0.27
NaBi	91°	131°	871°	9.20 %	0.53

Table B. 2 : valeurs pour la famille des birnessites sol-gel

B.3.1. Birnessite potassique KBi

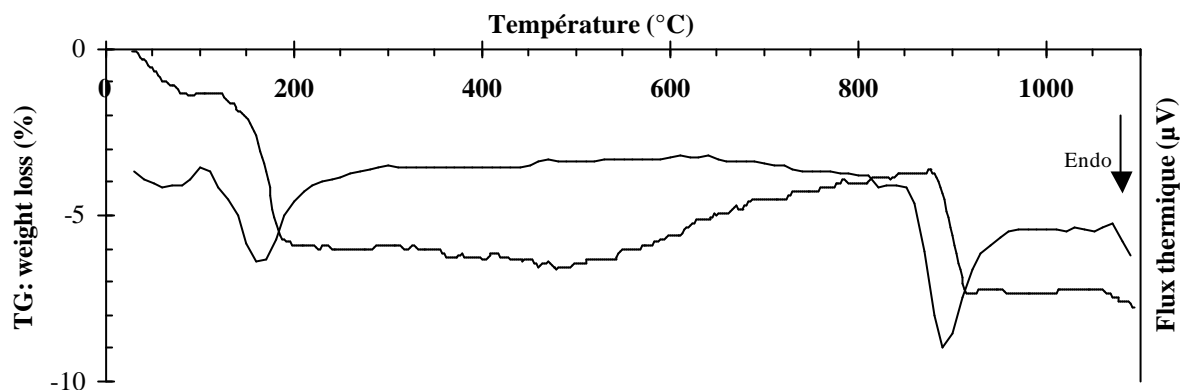


Figure B.3 : Courbes ATD-TG couplées de la birnessite KBi obtenue par procédé sol-gel à partir de KMnO_4

B.3.2. Birnessite sodique NaBi

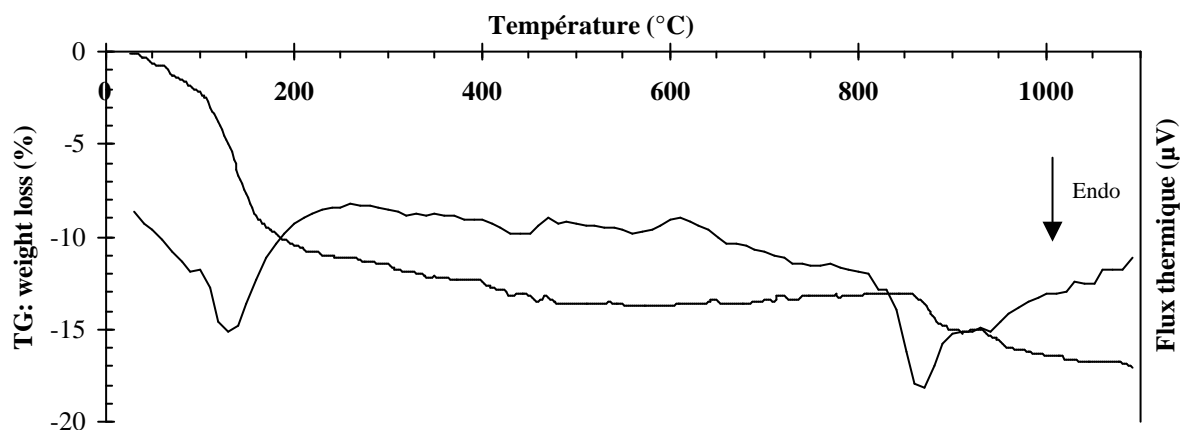


Figure B.4 : Courbes ATD-TG couplées de la birnessite NaBi obtenue par procédé sol-gel à partir de NaMnO_4

B.4. Birnessites hydrothermales

Les analyses thermiques par ATD-TG ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons de birnessite hydrothermale afin de déterminer une variation de l'état d'hydratation en fonction de la nature du cation interfoliaire

	Température des pics ATD			Perte de poids (ATG) associée au second pic	Quantité de H ₂ O associée
	1 ^{er} pic	2 nd pic	3 ^e pic		
CsBi	81°	141°	891°	7.0 %	0.39
KBi	81°	141°	891°	7.51 %	0.43
BaBi	114°	254°	972°	7.02 %	0.37
SrBi	102°	202°	828°	6.62 %	0.35
NaBi-dir	81°	131°	860°	10.33 %	0.60
MgBi-2					
CaBi	104°	196°		11.11 %	0.61

Table B.3 : valeurs pour la famille des birnessites hydrothermales

B.4.1. Birnessite césique CsBi

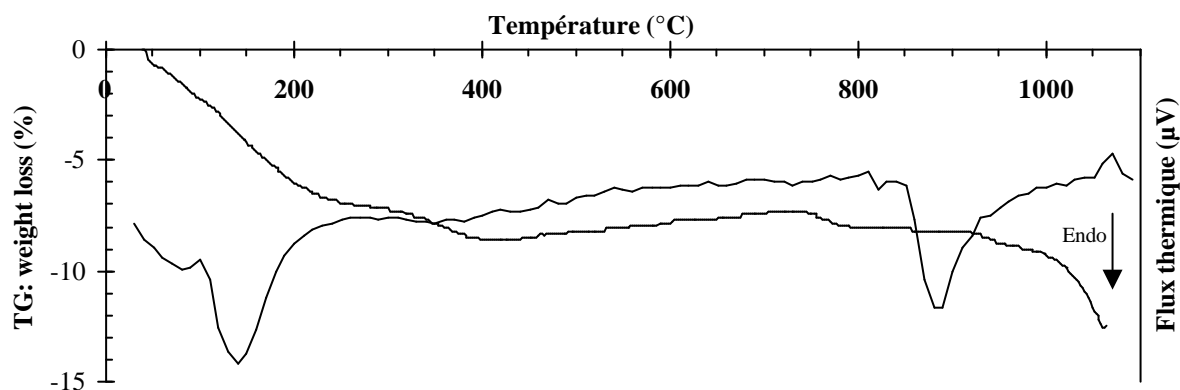
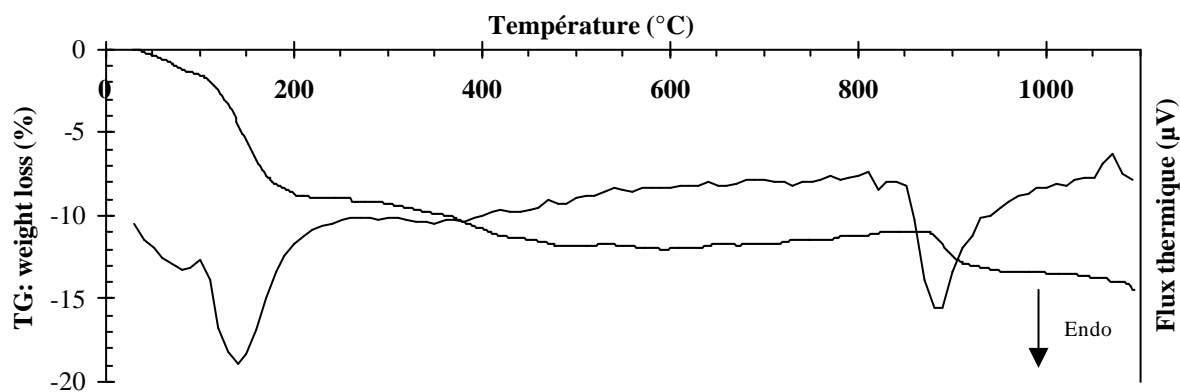


Figure B.5 : Courbes ATD-TG couplées de la birnessite CsBi (échange cationique à partir de KBi)

B.4.2. Birnessite potassique KBi

Figure B.6 : Courbes ATD-TG couplées de la birnessite KBi synthétisée en conditions hydrothermales à partir de KMnO₄

B.4.3. Birnessite barrique BaBi

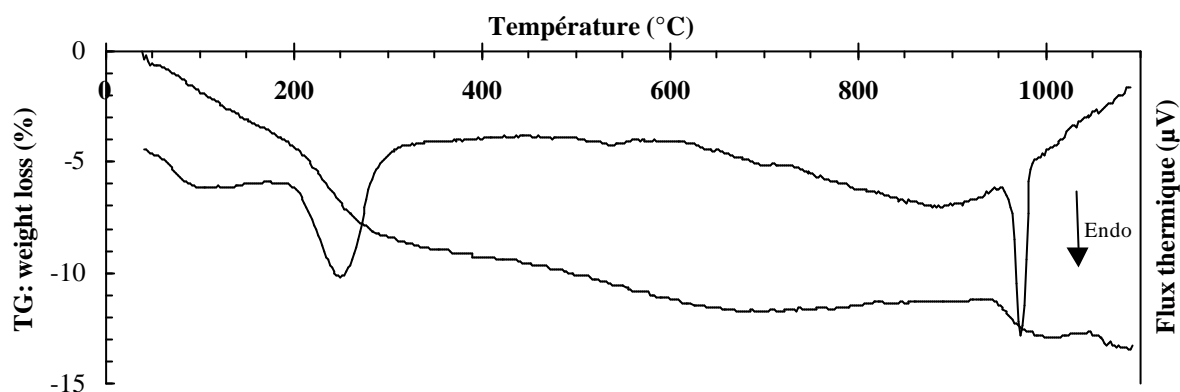


Figure B.7 : Courbes ATD-TG couplées de la birnessite BaBi (échange cationique à partir de KBi)

B.4.4. Birnessite strontique SrBi

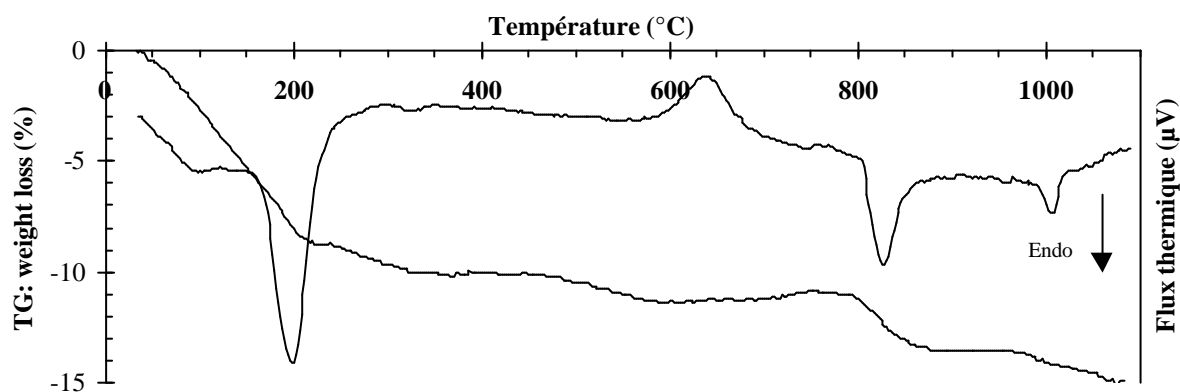
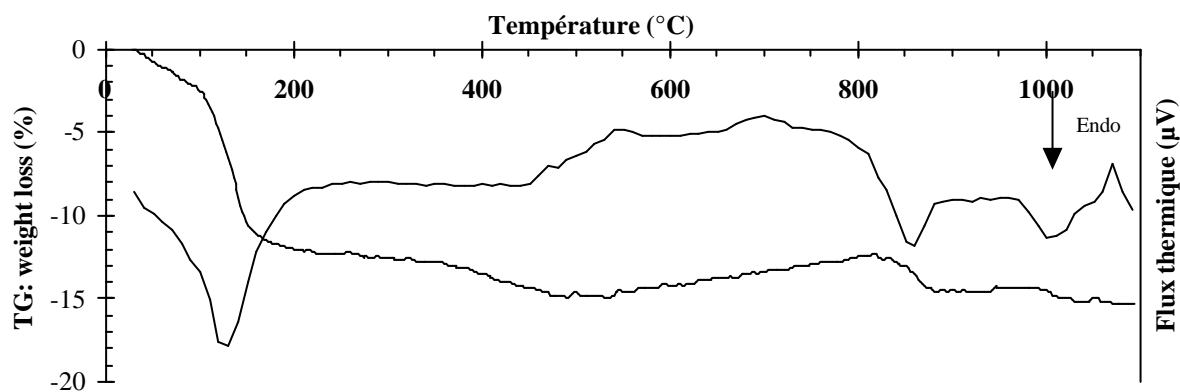


Figure B.8 : Courbes ATD-TG couplées de la birnessite SrBi (échange cationique à partir de KBi)

B.4.5. Birnessite sodique NaBi

Figure B.9 : Courbes ATD-TG couplées de la birnessite NaBi synthétisée en conditions hydrothermales à partir de NaMnO_4

B.4.6. Birnessite magnésienne MgBi

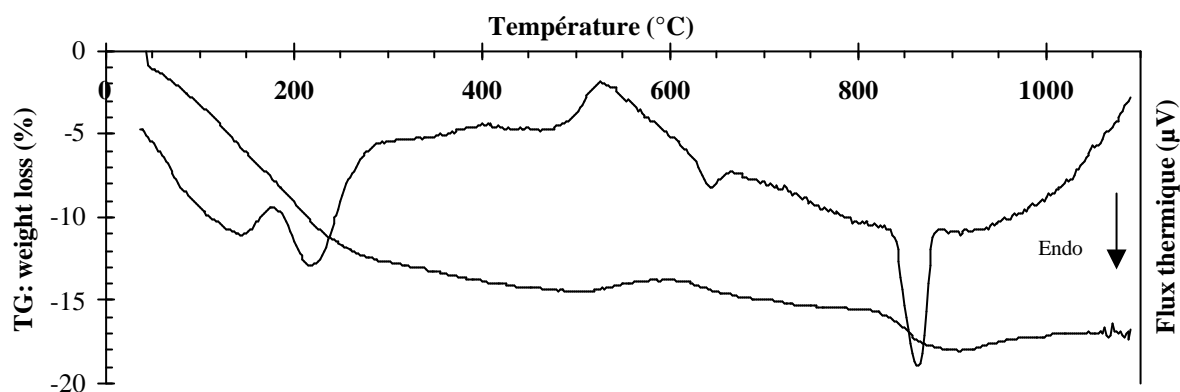


Figure B.10 : Courbes ATD-TG couplées de la birnessite MgBi-2 (échanges cationiques à partir de KBi)

B.4.7. Birnessite calcique CaBi

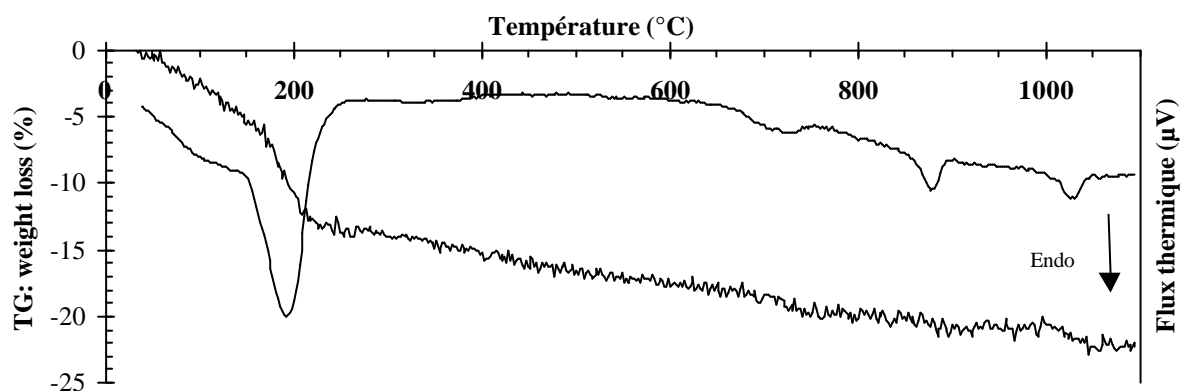


Figure B.11 : Courbes ATD-TG couplées de la birnessite CaBi (échange cationique à partir de KBi)

B.5. Birnessites haute-température, échantillons homogènes

	Température des pics ATD				Perte de poids (ATG) associée au second pic	Quantité de H ₂ O associée
	1 ^{er} pic	2 nd pic	3 ^e pic	4 ^e pic		
KBi-1000-hom	103°	181°	—	932°	8.83 %	0.51
KBi-800-hom	97°	153°	381°	925°	6.59 %	0.38

Table B.4 : valeurs pour la famille des birnessites haute-température homogènes

B.5.1. Birnessite potassique KBi-1000-hom

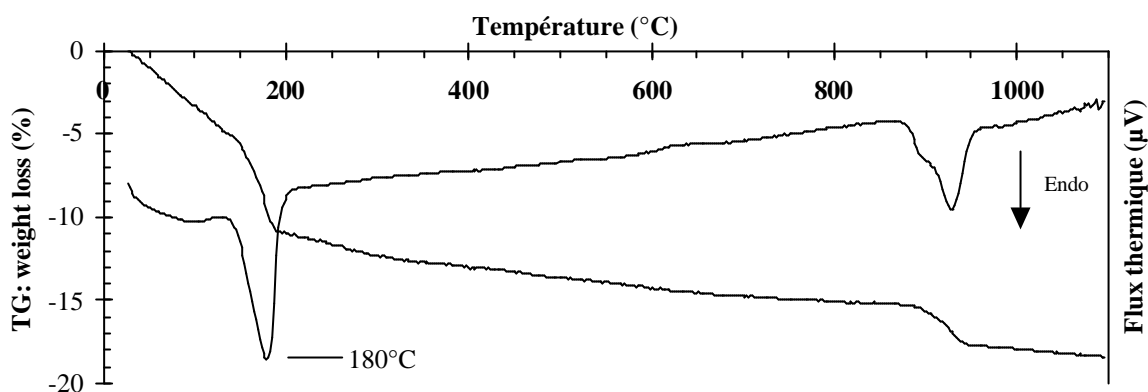


Figure B.12 : Courbes ATD-TG couplées de la birnessite KBi-1000-hom synthétisée à 1000°C

B.5.2. Birnessite potassique KBi-800-hom

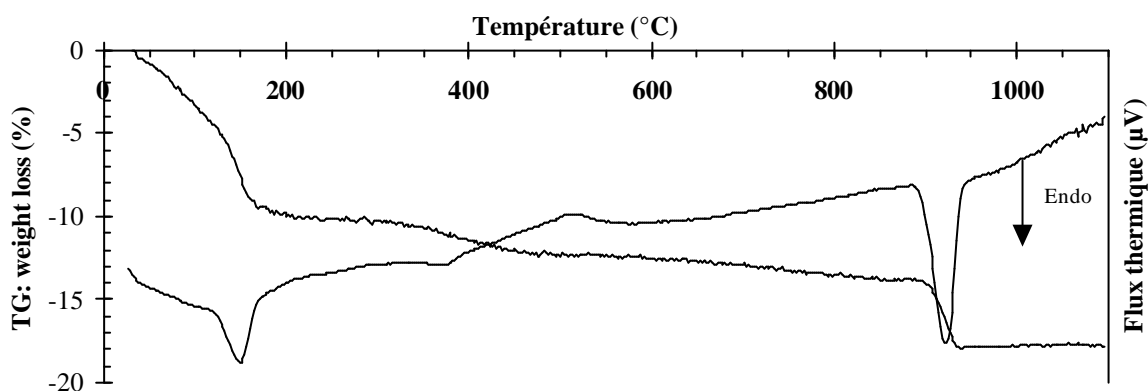


Figure B.13 : Courbes ATD-TG couplées de la birnessite KBi-800-hom synthétisée à 800°C

B.6. Birnessites haute-température, échantillons hétérogènes

	Température des pics ATD				Perte de poids (ATG) associée au second pic	Quantité de H ₂ O associée
	1 ^{er} pic	2 nd pic	3 ^e pic	4 ^e pic		
KBi-1000-het	88°	173°	—	903°		
Kbi-800-het	84°	161°	401°	905°		
KBi-700-het	77°	152°	405°	903°		

Table B.5 : valeurs pour la famille des birnessites haute-température hétérogènes

B.6.1. Birnessite potassique KBi-1000-het

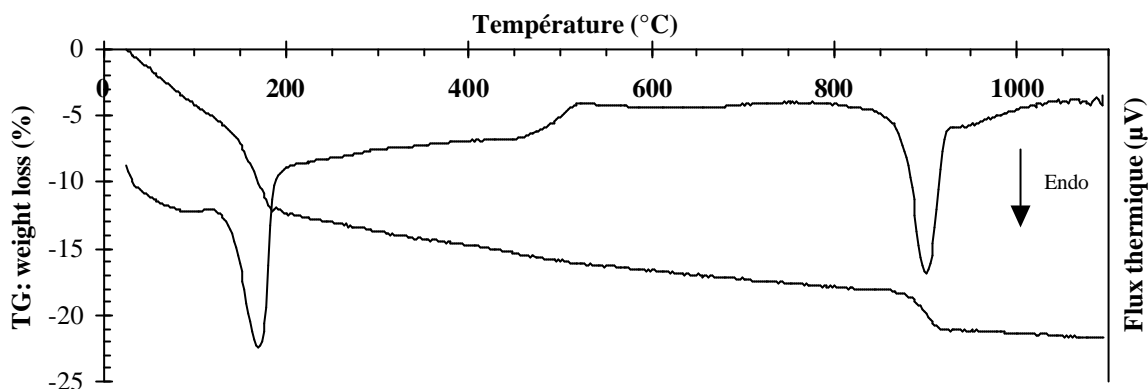


Figure B.14 : Courbes ATD-TG couplées de la birnessite KBi-1000-het synthétisée à 1000°C

B.6.2. Birnessite potassique KBi-800-het

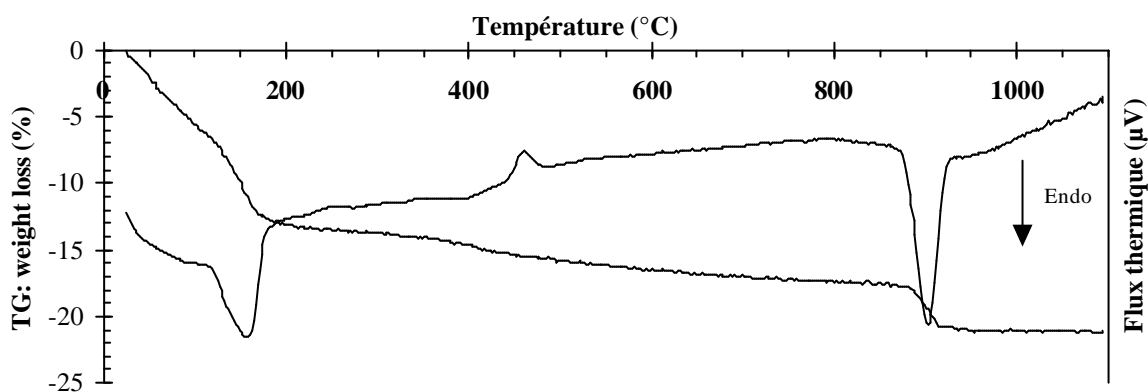


Figure B.15 : Courbes ATD-TG couplées de la birnessite KBi-800-het synthétisée à 800°C

B.6.3. Birnessite potassique KBi-700-het

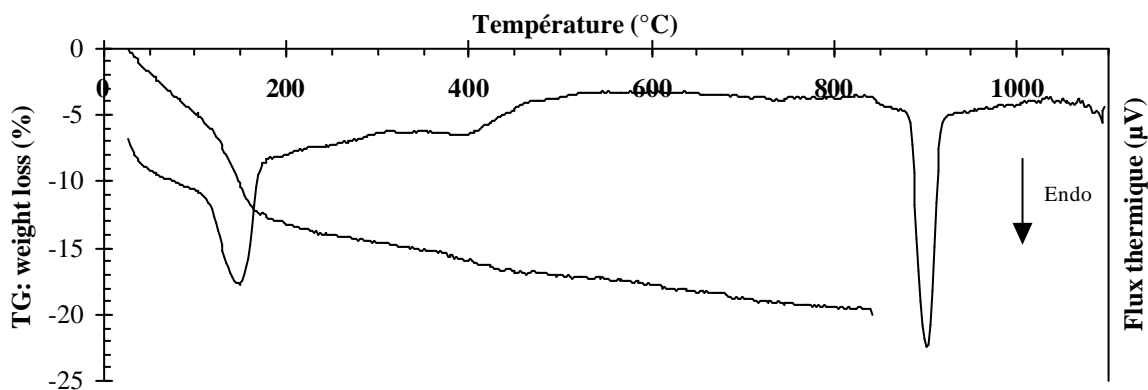


Figure B.16 : Courbes ATD-TG couplées de la birnessite KBi-700-het synthétisée à 700°C

ANNEXE C : Techniques de caractérisation morphologiques et structurales

C.1. Diffraction des rayons X

C.1.1. Le diffractomètre Siemens D5000

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre ont été réalisés sur un diffractomètre Siemens D5000, possédant une radiation au cuivre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54062 \text{ \AA}$) et muni d'un détecteur solide Kevex diode SiLi résolu en énergie. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser un monochromateur pour filtrer le rayonnement de la raie $\text{K}\beta$ du cuivre et une éventuelle fluorescence de l'échantillon. La radiation du cuivre a été choisie afin de s'affranchir de la fluorescence du manganèse : en effet l'utilisation d'une radiation au cobalt entraînerait une forte perte de l'intensité incidente en fluorescence, donnant lieu à une contribution de la diffraction beaucoup plus faible. L'alignement est réalisé de façon très soignée à l'aide de deux standards, une poudre de quartz et de la corrensite pour les petits angles, et vérifié très régulièrement, avec une précision inférieure au pas mécanique de 0.001° . La fente de divergence du tube de rayons X, les deux fentes de Sollers, la fente d'anti-diffusion et la fente de divergence ont respectivement des valeurs de 0.5° , 2.3° , 0.5° et 0.06° .

L'alignement parfait du diffractomètre est fondamental pour l'interprétation ultérieure des décalages éventuels de certaines réflexions par rapports aux positions théoriques.

C.1.2. Préparation des échantillons

Les échantillons peuvent être préparés sous plusieurs formes, selon le type d'information que l'on souhaite obtenir. La birnessite se présente sous la forme d'une poudre marron-noir, finement divisée. La plupart des échantillons de birnessite ont été étudiés par

diffraction X sous forme de poudre totalement désorientée, permettant d'avoir une information structurale maximale. Cependant quelques expériences ont été menées sous la forme de pâte humide, constituée de particules désorientées. Des préparations de lames orientées ont aussi été essayées afin de se focaliser sur l'information structurale contenue dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets.

C.1.2.1. Préparation d'une poudre désorientée

La suspension de busérite est séchée à froid par lyophilisation après congélation, de façon à générer un séchage sans contrainte au niveau des feuillets du cristal. En effet, le séchage en température est plus violent pour la structure, avec formation d'agréats de matière. A l'opposé, la lyophilisation est une méthode douce permettant d'obtenir une poudre fine, ne nécessitant pas de broyage préservant ainsi la qualité cristalline de l'échantillon à étudier. La poudre sèche de birnessite est alors tamisée à 50 μm . Le porte échantillon, d'un diamètre variant de 2mm à 3 cm selon la quantité de matière disponible, en plastique, ou en silicium mono-cristallin, ne donne aucune contribution de diffraction (la première raie de diffraction du silicium cristallin se situe à une valeur $d = 1.186 \text{ \AA}$, soit une position angulaire de $83^\circ 2\theta$). La poudre est alors tassée en veillant à minimiser l'orientation des particules. L'excès de matière doit être enlevé par arasage de la surface en laissant une surface plane, ne présentant ni rayure, ni trou, ni zone orientée, et à la même hauteur exactement que le support qui sert de référence en z pour l'alignement du diffractomètre. Un léger décalage en z de la surface par rapport à l'axe de rotation du diffractomètre entraîne un déplacement $\Delta 2\theta(\text{rad})$ des réflexions selon une loi en $\cos\theta$:

$$\Delta 2\theta(\text{rad}) = \pm 2 \cdot \Delta z \cdot \cos(\theta)/R \quad (\text{Eq.D.1})$$

où R est le rayon du diffractomètre (40 cm).

Ce décalage peut alors empêcher une détermination précise des paramètres de maille de l'échantillon. Ce problème a été rencontré pour certains enregistrements de diffractogrammes X sous vide, et pour la busérite.

C.1.2.2. Préparation d'une lame orientée

La préparation de dépôts orientés, très utilisées pour les argiles, permet d'enregistrer la diffraction des réflexions 00ℓ uniquement. Cette méthode pourrait être utilisée pour la

birnessite obtenue par oxydation de Mn(II), dont la morphologie en très fines plaquettes, donc très anisotrope, peut être mise à profit pour une orientation quasi naturelle des particules par simple sédimentation. En revanche, pour la variété hydrothermale, la morphologie en rose des sables a voué à l'échec toute tentative de réalisation de préparation orientée.

C.1.2.3. Préparation d'une pâte humide de busérite

La suspension de busérite est filtrée à l'aide d'une pompe millipore. La pâte humide est étalée dans le support, en veillant à avoir une densité de matière maximale. La surface est soigneusement ajustée à celle du support de façon à limiter le déplacement des pics de diffraction. L'échantillon est alors placé dans la chambre spéciale du diffractomètre où l'humidité est maintenue au-dessus de 80% pendant l'ensemble de l'expérience.

C.1.3. Paramètres d'acquisition des données expérimentales

Comme nous venons de le voir, l'échantillon peut être préparé sous différentes formes. L'essentiel des diffractogrammes ont été enregistrés en conditions normales, avec le porte-échantillon universel (plastique ou silicium). Les intensités ont été enregistrées entre 5° et 90° 2θ , avec un pas de 0.04° et un temps de comptage de 40 secondes par pas (40mA and 40kV). L'utilisation d'un porte-échantillon tournant (vitesse de rotation 30tr/min) permet de moyenner l'intensité diffractée par l'ensemble des cristaux, et limiter les effets d'orientation.

L'ensemble des paramètres d'acquisitions, selon les conditions d'enregistrement, ont été résumées dans la Table C.1.

C.1.4. Conditions expérimentales particulières : chambre Anton Paar TTK450

L'utilisation de la chambre Anton Paar TTK 450 nous a permis d'enregistrer les diffractogrammes dans des conditions expérimentales particulières : contrôle de l'humidité relative, de la température et de la pression.

C.1.4.1. Humidité contrôlé (HR 80%) : la busérite

L'étude de la busérite nécessite de maintenir une atmosphère très humide afin d'empêcher la transition busérite \rightarrow birnessite qui est irréversible. Le taux d'humidité relative est maintenu à une valeur élevée de 75-80% (Hunsoo, 1994) à l'aide d'un flux d'air chargé d'humidité dans la chambre fermée contenant l'échantillon tout au long de l'acquisition du diffractogramme. Afin de s'assurer de la stabilité de la diffraction au cours du temps, l'acquisition a été fractionnée en 12 courts enregistrements dans la région angulaire de $5-90^\circ 2\theta$, avec un temps de comptage de 4 secondes par pas de 0.04° chaque fois. L'enregistrement total dure 27h environ, chaque acquisition durant environ 2h30. Les dix derniers enregistrements, totalement superposables, ont été additionnés afin de totaliser un temps de comptage de 40sec par pas de 0.04° , comme pour les autres expériences.

C.1.4.2. Haute température in-situ (100-350°C)

Les diffractogrammes sont enregistrés à l'aide de la chambre, à différentes températures : 100, 150, 250 et 350°C, permettant de suivre la déshydratation des feuillets, associée à un éventuel changement de structure avec la température. Les vitesses de montée en température ont été choisies similaires à celles utilisées pour la caractérisation thermique par DSC-TG, soit $6^\circ\text{C}/\text{min}$. Puis la température est maintenue à cette valeur de consigne pendant 1 à 2 heures pour permettre à la structure de se stabiliser. Le diffractogramme est enregistré pendant 24 heures selon les paramètres d'acquisition habituels. La température est alors élevée à la valeur de consigne suivante, à $10^\circ\text{C}/\text{min}$, suivie d'un plateau de maintien à température ambiante. Un nouveau diffractogramme a parfois été réenregistré à température ambiante afin de vérifier l'éventuel réversibilité du changement structural subi par l'échantillon.

C.1.4.3. Basse température (77K) et sous vide

L'enregistrement à 100K sous vide n'améliore pas la qualité du diffractogramme malgré une diminution du facteur thermique B. L'enregistrement à 25°C sous vide, a été utilisé pour vérifier le comportement de l'échantillon placé dans de telles conditions, afin de valider la comparaison avec les données de diffraction électronique (SAED). En particulier, nous avons cherché à vérifier l'impact de la mise sous vide sur l'organisation des cations

interfoliaires par l'intermédiaire des positions des réflexions de surstructures, après déshydratation des couches dans le vide poussé du microscope.

	Porte-éch. universel	Chambre Anton Paar TTK 450			
	Condition s normales	Contrôle d'humidité	Contrôle de la température	Contrôle de la pression	Contrôle pression - température
Radiation	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
Intervalle angulaire	5-90° 2 θ	5-90° 2 θ	5-90° 2 θ	5-90° 2 θ	5-90° 2 θ
Pas d'acquisition	0.04° 2 θ	0.04° 2 θ	0.04° 2 θ	0.04° 2 θ	0.04° 2 θ
Durée / pas	40 sec/pas	4 sec/pas	40sec/pas	40sec/pas	40sec/pas
Nombre de scans	1	12	1	1	1
Rotation	30 tr/min	Non	Non	Non	Non
Humidité	–	80%	–	–	–
Température	25°C	25°C	100-350°C	25°C	-173°C
Rampe de chauffe	–	–	6°C/min	–	Flux d'azote
Delai d'attente	–	–	1-2h	0-2h	??
Pression	–	–	–	Vide (10⁻⁵ Torr)	Vide (10⁻⁵ Torr)

Table C.1 : Paramètres d'acquisition des diffractogrammes de rayons X sur poudre. En gras sont soulignés les paramètres spécifiques

C.2. Microscopie Electronique à Balayage

L'ensemble des échantillons étudiés ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), afin de déterminer leurs morphologies.

C.2.1. *Interaction électron-matière*

Lorsqu'un échantillon est irradié avec un faisceau d'électrons, un certain nombre de rayonnements différents sont réémis. On dénombre, en plus du faisceau transmis, une émission d'électrons secondaires (chocs inélastiques – ce sont ceux qui nous intéressent),

d'électrons rétrodiffusés, de photons X et un rayonnement de cathodoluminescence (interaction des électrons avec les couches externes de l'atome excité).

C.2.2. Principe du microscope électronique à balayage

Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont utilisés pour obtenir une image de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés (électrons de haute énergie) sont utilisés pour faire des cartographies chimiques des préparations dont la surface doit être plane. Ils n'ont pas été utilisés dans cette étude. Les électrons secondaires permettent de détecter des contrastes de topographie, et d'obtenir ainsi des images tri-dimensionnelles des échantillons. Ce sont des électrons de basse énergie. 90% des électrons qui ressortent proviennent d'une profondeur $< 3\lambda = 3 \text{ nm}$, donc l'information provient du voisinage proche de la surface.

Plus la longueur d'onde est grande (petite énergie) et plus la profondeur d'échappement est grande, et donc plus on a d'électrons secondaires émis.

On travaille à des tensions d'accélération des électrons élevées: 15-30.eV

L'information contenue dans chaque point de l'image provient du volume d'échappement qui augmente avec l'angle α : le contraste de l'image obtenue à l'aide des électrons secondaires est un contraste de topographie. La dissymétrie de l'image est due à la position du détecteur, placé sur le côté, qui donne l'impression que l'échantillon est éclairé par le côté (opposé au détecteur): on a un contraste d'arête, qui paraissent plus brillantes que les faces (les électrons peuvent sortir des 2 côtés de l'arête, d'où une plus grande émission.)

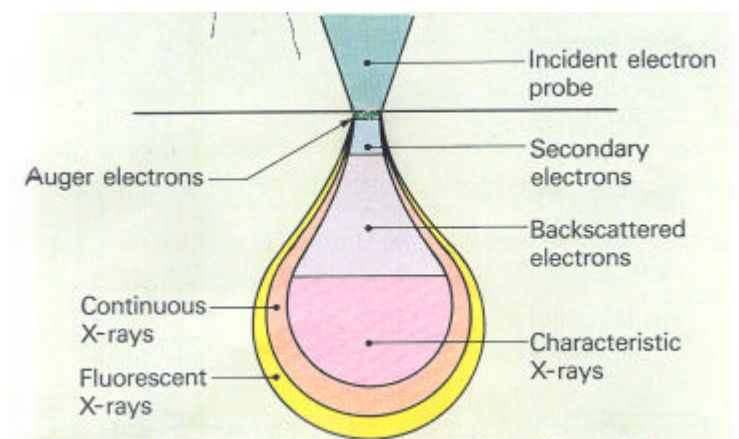


Figure C.1: Schéma de des zones d'émission des différents rayonnements dans la matière

C.2.3. Analyses morphologiques : électrons secondaires

La morphologie des particules des différents échantillons de birnessite a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM), sur le JEOL JSM 6320F du laboratoire CRMC2 – Marseille, et sur le JEOL JSM 40A du laboratoire de Cristallographie – Grenoble.

Les échantillons ont été préparés sous la forme de dépôts de poudre (<50µm) sur scotch graphite, monté sur un support en laiton. Contrairement aux électrons rétrodiffusés, l'émission d'électrons secondaire est peu dépendante de la nature chimique de l'échantillon. Il est seulement important qu'il y ait un bon écoulement des charges, du matériau vers le support. Il est donc nécessaire de métalliser les échantillons non conducteurs, ou les poudres trop dispersées, pour lesquelles le contact électrique entre les grains est insuffisant. Une métallisation de l'échantillon, par dépôt sous vide (PECVD) d'une fine couche d'or, permet un meilleur écoulement des charges, toujours insuffisant pour les poudres, même conductrices.

C.3. Microscopie Electronique en Transmission

Des données complémentaires ont été acquises par microscopie électronique en transmission en mode diffraction et en mode imagerie haute-résolution.

C.3.1. Principe du microscope électronique en transmission

Les études par microscopie électroniques en transmission (TEM) ont été réalisées sur le microscope JEOL 2000fx (200kV) du laboratoire CRMC2 – Marseille, ainsi que sur le microscope Philips CM300 Super Twin (300kV) du laboratoire de Cristallographie – Grenoble, équipés d'une cathode LaB₆ et d'un porte-échantillon double tilt.

Un schéma simplifié d'un microscope électronique à transmission est proposé sur la Figure C.2. Les faisceaux d'électrons transmis par l'échantillon passent par un système de plusieurs lentilles électromagnétiques à focale variable et forment une image dans le plan image intermédiaire. Cette image est alors agrandie par une lentille intermédiaire pour former une seconde image sur l'écran.

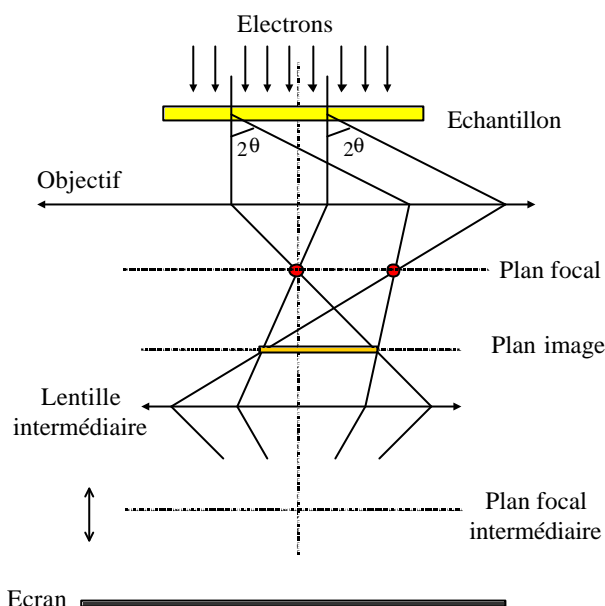


Figure C.2 : schéma d'un microscope électronique à transmission

C.3.1.1. Mode diffraction des électrons (SAED)

La propriété remarquable de l'optique géométrique classique utilisée en mode diffraction est que tous les faisceaux d'électrons qui arrivent avec un angle 2θ sur la lentille intermédiaire convergent au même point (foyer secondaire) dans le plan focal intermédiaire. Dans ce plan il se forme donc une série de tâches, chacune correspondant à un angle d'incidence 2θ sur la lentille. Pour un cristal ces faisceaux d'électrons correspondent aux faisceaux diffractés par des plans particuliers du cristal, selon la loi de Bragg. Ce réseau bi-dimensionnel de tâches est donc la représentation du réseau réciproque.

Un changement de la focale de la lentille intermédiaire permet de former l'image de ce réseau de tâche sur l'écran du microscope : c'est le passage en mode diffraction.

Dans le cas particulier des minéraux lamellaires de morphologie très anisotrope, nous pouvons utiliser l'orientation préférentielle des cristaux lors du dépôt des cristaux sur le support. Celle-ci simplifie de façon notable l'orientation du cristal lors de l'acquisition des clichés de diffraction. De plus, dans les amas de particules un certain nombre d'entre elles peuvent se poser sur la tranche offrant la possibilité de regarder ces cristaux selon un axe parallèle au feuillet, ce qui est interdit habituellement.

C.3.1.2. Mode imagerie - imagerie haute-résolution (HRTEM)

L'utilisation d'un *diaphragme de contraste* dans le plan focal intermédiaire permet de sélectionner seulement quelques faisceaux diffractés pour reconstruire l'image du cristal. Celle-ci apparaît plus contrastée, et permet de voir, à très gros grossissement d'obtenir une image des plans cristallins correspondant aux faisceaux diffractés sélectionnés.

L'obtention de telles images nécessite des particules fines ($< 10\text{-}20\text{ nm}$) pour s'affranchir des effets dynamiques, et rester en conditions cinématiques. L'observation se fait donc sur l'extrême bord des feuillet. Lorsque l'on s'éloigne très légèrement du bord, on accentue le contraste des surstructures au détriment du réseau de base du feuillet.

C.3.2. Préparation des échantillons

Les échantillons ont été réalisés par dépôt-goutte de particules (dispersées à l'aide d'ultrasons dans une solution aqueuse extrêmement diluée) sur des grilles de cuivre de 3 mm de diamètre, recouvertes d'une membrane de carbone. Le séchage, très lent ou très rapide, assure une bonne répartition des particules sur toute la surface de la grille, sans former d'amas.

Les cristaux doivent être suffisamment fins pour pouvoir voir en transmission. En pratique, la limite conventionnelle d'épaisseur se situe vers 100 nm pour l'imagerie classique, et la diffraction, 10 nm seulement pour l'imagerie haute-résolution. Au delà, il est nécessaire d'utiliser la théorie dynamique.

Les cristaux de birnessite sont suffisamment fins en général. Seule la variété synthétisée à haute-température nécessite de cliver les cristaux en les broyant doucement dans un peu d'alcool dans un mortier en agate.

C.4. Spectroscopie des rayons X (EXAFS)

ANNEXE D : Tables d'indexation des diffractogrammes des rayons X

D.1. Birnessites "monocliniques"

D.1.1. échantillon de busérite sodique

D.1.1.1. indexation 1M

D.1.1.2. indexation 1T

D.1.2. échantillon de birnessite sodique

D.1.2.1. échantillon NaBi-M (état initial de la transformation, monoclinique)

<i>hkℓ</i>	<i>HKL</i>	<i>d(obs)</i>	<i>d(calc)</i>	<i>Dd</i>
	1-10	7.635	7.661	0.026
	100	7.635		-7.635
	002	6.983	6.987	0.004
	041	5.640	5.640	0.000
	0-51	4.772	4.775	0.003
	-143	3.715	3.720	0.005
	-210	3.656	3.656	0.000
	004	3.491	3.493	0.002
	181	2.626	2.625	-0.001
	0-45	2.587	2.588	0.001
	30-2	2.546	2.547	0.001
	-174	2.546	2.544	-0.002
	300	2.531	2.531	0.000
	190	2.472	2.474	0.002
	19-2	2.408	2.409	0.001
	30-4	2.276		-2.276
	302	2.238	2.238	0.000
	19-4	2.119		-2.119
	29-4	2.119	2.118	-0.001

0.11.3	2.018	2.018	0.000
30-6	1.915		-1.915
304	1.877		-1.877
0.11.4	1.877	1.877	0.000
29-5	1.789	1.789	0.000
008	1.747	1.747	0.000
	1.471		-1.471
	1.449		-1.449
	1.429		-1.429
	1.419		-1.419
	1.390		-1.390

Notes: the d -values were calculated using $a > b\sqrt{3} = 5.155 \text{ \AA}$, $b = 2.846 \text{ \AA}$, $c = 14.088 \text{ \AA}$, $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{g} = 90^\circ$ for subcell (hkl indices) and $A = 3a = 15.465 \text{ \AA}$, $B = b$, $C = c$, $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{g} = 90^\circ$ for the super-cell (HKL indices), bold values corresponding to super-reflections.

D.1.2.2. échantillon NaBi-T (état final de la transformation, triclinique)

hkl	HKL	$d(\text{obs})$	$d(\text{calc})$	$d(\text{calc}) - d(\text{obs})$
	200	7.750	7.733	
002	002	7.060	7.050	
	201	6.784	6.780	
	202	5.206	5.210	
	203	4.013	4.016	
	401	3.730	3.729	
004	004	3.525	3.525	
	204	3.202	3.207	
	111	2.745	2.745	
200	600	2.578	2.578	
110	310	2.492	2.492	
111	311	2.452	2.454	
202	602	2.420	2.421	
	113	2.403	2.405	
112 / 003	312 / 003	2.348	2.349	
	405	2.276	2.278	
203	603	2.260	2.260	
113	313	2.201	2.201	
204	604	2.079	2.081	
114	314	2.034	2.035	
115	315	1.866	1.867	
008	008	1.761	1.763	

206	606	1.736	1.737
116	316	1.709	1.710
	117	1.634	1.635
310	910	1.471	1.471
208	608	1.454	1.455
118 / 312	318 / 612	1.439	1.439
020	020	1.423	1.423
022	022	1.396	1.395
314	914	1.358	1.358
209	609	1.337	1.339
024 / 119	024 / 319	1.319	1.320
220	620	1.246	1.246
20.10	60.10	1.236	1.237
222 / 11.10	622 / 31.10	1.226	1.227
	40.11	1.209	1.217
224 / 00.12	224 / 00.12	1.175	1.175
		1.228	

Notes: the d -values were calculated using $a > b\sqrt{3} = 5.155 \text{ \AA}$, $b = 2.846 \text{ \AA}$, $c = 14.088 \text{ \AA}$, $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{g} = 90^\circ$ for subcell (hkl indices) and $A = 3a = 15.465 \text{ \AA}$, $B = b$, $C = c$, $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{g} = 90^\circ$ for the super-cell (HKL indices), bold values corresponding to super-reflections.

D.1.3. échantillons de birnessites BaBi

D.1.3.1. échantillon BaBi-1 (protocole de Giovanoli)

hkl	HKL	$d(\text{obs})$	$d(\text{calc})$	Dd
	1-10	7.635	7.661	0.016
001	002	6.983	6.987	0.004
	041	5.640	5.640	0.000
	0-51	4.772	4.775	0.003
	-143	3.715	3.720	0.005
	-210	3.656	3.656	0.000
002	004	3.491	3.493	0.002
	181	2.626	2.625	-0.001
	0-45	2.587	2.588	0.001
20-1	30-2	2.546	2.547	0.001
	-174	2.546	2.544	-0.002
200	300	2.531	2.531	0.000

110	190	2.472	2.474	0.002
11-1	19-2	2.408	2.409	0.001
201	302	2.238	2.238	0.000
11-2	19-4	2.119	2.120	0.001
	29-4	2.119	2.118	-0.001
	0.11.3	2.018	2.018	0.000
20-3	30-6	1.915	1.915	0.000
202	304	1.877	1.877	0.000
	0.11.4	1.877	1.877	0.000
	29-5	1.789	1.789	0.000
004	008	1.747	1.747	0.000
31-1	49-2	1.471	1.470	-0.001
310	490	1.449	1.449	0.000
31-2	49-4	1.429	1.429	0.000
020	-1.18.0	1.419	1.419	0.000
021	-1.18.2	1.390	1.390	0.000

Notes: les valeurs $d(hk\ell)$ ont été calculées dans la maille $a = 5.164 \text{ \AA}$, $b = 2.837 \text{ \AA}$, $c = 7.163 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 101.58^\circ$ pour la maille de sous-structure et $A = 7.88042 \text{ \AA}$, $B = 9b = 25.48537 \text{ \AA}$, $C = 2c = 14.26.106 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101.59932^\circ$, $\gamma = 100.21293^\circ$ pour les réflexions HKL de surstructure.

D.1.3.2. échantillon BaBi-2 (vieillessement à 110° C avant échange)

$hk\ell$	HKL	$d(\text{obs})$	$d(\text{calc})$	Dd
	1-10	7.645	7.661	0.016
	100	7.635		-7.635
001	002	7.042	7.036	-0.006
	041	5.649	5.657	0.008
	1-41	4.808	4.8193	0.011
	0-42	4.785	4.774	-0.011
	013	4.582	4.580	-0.002
	0-43	3.824	3.827	
	200	3.793	3.793	
002	004	3.520	3.518	-0.002
	242	3.405	3.406	0.001
20-1	30-2	2.548	2.550	0.002
				0.000
200	300	2.531	2.529	-0.002
	0.10.0	2.513	2.512	
110	190	2.476	2.477	0.001

11-1	19-2	2.414	2.412	-0.002
003	006	2.345	2.345	
111	192	2.263		-2.263
201	302	2.240	2.240	0.000
	28-2	2.218	2.218	
	18-5	2.136	2.136	
11-2	19-4	2.126	2.127	0.001
	29-4			
	1.12.-1	1.934	1.934	0.000
112	194	1.934		
20-3	30-6			0.000
202	304	1.881	1.881	0.000
	38-5	1.860	1.859	-0.001
11-3	19-6	1.793		
	11-8	1.789	1.790	0.001
	46-4	1.784	1.784	0.000
004	008	1.760	1.759	-0.001
	1.12.-4	1.756	1.756	0.000
113	196	1.624	1.625	0.001
	460	1.620	1.620	0.000
203		1.567	1.568	0.001
31-1	49-2	1.470	1.471	0.001
310	490	1.450	1.449	-0.001
31-2	49-4	1.431	1.431	0.000
020	-1.18.0	1.420	1.420	0.000
021	-1.18.2	1.392	1.392	0.000

Notes: les valeurs $d(hk\ell)$ ont été calculées dans la maille $a = 5.164 \text{ \AA}$, $b = 2.840 \text{ \AA}$, $c = 7.185 \text{ \AA}$, $\mathbf{a} = \mathbf{g} = 90^\circ$, $\mathbf{b} = 101.71^\circ$ pour la maille de sous-structure et $A = 7.88042 \text{ \AA}$, $B = 25.48537 \text{ \AA}$, $C = 2c = 14.26.106 \text{ \AA}$, $\mathbf{a} = 90^\circ$, $\mathbf{b} = 101.59932^\circ$, $\mathbf{g} = 100.21293^\circ$ pour les réflexions HKL de surstructure.

D.1.3.3. échantillon BaBi-vide (vieillessement à 110°C avant échange)

$hk\ell$	HKL	2q	$d(\text{obs})$	$d(\text{calc})$	Dd
			7.617		
001		12.831	6.894	6.920	0.026
		13.481	6.563		
		15.790	5.608		
		18.666	4.750		
002		25.720	3.461	3.460	-0.001
		26.363	3.378		

	27.761	3.211		
	31.879	2.805		
	32.583	2.746		
	34.210	2.619		
20-1	35.280	2.542	2.545	0.003
200	35.554	2.523	2.524	0.001
110	36.359	2.469	2.469	0.000
11-1	37.410	2.402	2.402	0.000
20-2	39.674	2.270	2.272	0.002
201	40.397	2.231	2.229	-0.002
	41.525	2.173		
11-2	42.739	2.114	2.112	-0.002
112	47.202	1.924	1.921	-0.003
20-3	47.729	1.904	1.908	0.004
202	48.597	1.872	1.866	-0.006
11-3	51.347	1.778	1.776	-0.002
004	52.684	1.736	1.730	-0.006
113	57.169	1.610	1.607	-0.003
20-4	58.116	1.586	1.586	0.000
203	59.263	1.558	1.552	-0.006
11-4	62.307	1.489	1.488	-0.001
31-1	63.253	1.469	1.468	-0.001
310	64.279	1.448	1.446	-0.002
31-2	65.445	1.425	1.427	0.002
020	65.809	1.418	1.415	-0.003
021	67.363	1.389	1.386	-0.003
	69.291	1.355		
	70.481	1.335		
022	71.970	1.311	1.310	-0.001
220	77.105	1.236	1.234	-0.002

Notes: the d -values were calculated using $a = 5.157 \text{ \AA}$, $b = 2.830 \text{ \AA}$, $c = 7.069 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 101.8^\circ$ for subcell (hkl indices) ($T_x = -0.280$)

D.2. Birnessites hydrothermales

D.2.1. Birnessite potassique

D.2.1.1. *Echantillon KBi-25 enregistré à 25°C*

hkl	2 θ (°)	$d(\text{obs})$	$d(\text{calc})$	$d(\text{calc})-d(\text{obs})$
003	12.340	7.164	7.167	0.003
006	24.837	3.582	3.582	0.000
201/20-1	36.728	2.445	2.445	0.000
112	37.458	2.399	2.399	0.000
009		2.388		
204,114		2.237	---	
115	42.277	2.136	2.136	0.000
207	47.332	1.920	1.919	-0.001
118	50.226	1.815	1.815	0.000
00.12	50.947	1.791	1.791	0.000
20.10	56.975	1.619	1.615	-0.004
11.11	60.415	1.530	1.531	0.001
310,020	65.651	1.421	1.421	0.000
313	67.034	1.394	1.395	0.001
20.13	68.255	1.372	1.373	0.001
316	71.278	1.321	1.322	0.001
220		1.231		
319	78.077	1.221	1.223	0.002
	80.191		1.196	
20.16	81.255	1.179	1.183	0.004
31.12	86.907	1.113	1.120	0.007

Note : les valeurs $d(hkl)$ sont données dans la maille $a = b\sqrt{3} = 4.922 \text{ \AA}$, $b = 2.842 \text{ \AA}$, $c = 21.492 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Table D.1 : Indexation de la birnessite hydrothermale KBi enregistré à 25°C

D.2.1.2. *Echantillon KBi-100 enregistré à 100°C*

hkl	2 θ (°)	$d(\text{obs})$	$d(\text{calc})$	$d(\text{calc})-d(\text{obs})$
003	11.866	7.452	7.450	-0.002
006	23.869	3.725	3.725	0.000
201/11-1	36.666	2.449	2.448	-0.001

112	37.345	2.406	2.405	-0.001
204		---	2.254	
115	41.867	2.156	2.157	0.001
207	46.510	1.951	1.950	-0.001
00.12	48.902	1.861	1.863	0.002
118	49.298	1.847	1.848	0.001
20.10	55.514	1.654	1.655	0.001
11.11	58.930	1.566	1.567	0.001
310,020	65.651	1.421	1.422	0.001
313	66.926	1.397	1.397	0.000
316	70.907	1.328	1.328	0.000
00.18	76.809	1.240	1.242	0.002
	78.153	1.222		
	81.007	1.186		
31.12	87.395	1.115	1.113	-0.002

Note : les valeurs $d(hk\ell)$ sont données dans la maille $a = b\sqrt{3} = 4.926 \text{ \AA}$,
 $b = 2.844 \text{ \AA}$, $c = 22.350 \text{ \AA}$, $a = b = g = 90$

Table D.2 : Indexation de la birnessite hydrothermale CsBi

D.2.1.3. Echantillon KBi-150 enregistré à 150°C

$hk\ell$	2 θ (°)	$d(\text{obs})$	$d(\text{calc})$	$d(\text{calc}) - d(\text{obs})$
003	11.866	7.452	7.450	-0.002
006	23.869	3.725	3.725	0.000
201/11-1	36.666	2.449	2.448	-0.001
112	37.345	2.406	2.405	-0.001
204		---	2.254	
115	41.867	2.156	2.157	0.001
207	46.510	1.951	1.950	-0.001
00.12	48.902	1.861	1.863	0.002
118	49.298	1.847	1.848	0.001
20.10	55.514	1.654	1.655	0.001
11.11	58.930	1.566	1.567	0.001
310,020	65.651	1.421	1.422	0.001
313	66.926	1.397	1.397	0.000
316	70.907	1.328	1.328	0.000
00.18	76.809	1.240	1.242	0.002
	78.153	1.222		
	81.007	1.186		
31.12	87.395	1.115	1.113	-0.002

Note : les valeurs $d(hk\ell)$ sont données dans la maille $a = b\sqrt{3} = 4.926 \text{ \AA}$,
 $b = 2.844 \text{ \AA}$, $c = 22.350 \text{ \AA}$, $a = b = g = 90$

Table D.3 : Indexation de la birnessite hydrothermale CsBi

D.2.1.4. Echantillon KBi-250 enregistré à 250°C

$hk\ell$	2q (°)	$d(\text{obs})$	$d(\text{calc})$	$d(\text{calc})-d(\text{obs})$
003	11.866	7.452	7.450	-0.002
006	23.869	3.725	3.725	0.000
201/11-1	36.666	2.449	2.448	-0.001
112	37.345	2.406	2.405	-0.001
204		---	2.254	
115	41.867	2.156	2.157	0.001
207	46.510	1.951	1.950	-0.001
00.12	48.902	1.861	1.863	0.002
118	49.298	1.847	1.848	0.001
20.10	55.514	1.654	1.655	0.001
11.11	58.930	1.566	1.567	0.001
310,020	65.651	1.421	1.422	0.001
313	66.926	1.397	1.397	0.000
316	70.907	1.328	1.328	0.000
00.18	76.809	1.240	1.242	0.002
	78.153	1.222		
	81.007	1.186		
31.12	87.395	1.115	1.113	-0.002

Note : les valeurs $d(hk\ell)$ sont données dans la maille $a = b\sqrt{3} = 4.926 \text{ \AA}$,
 $b = 2.844 \text{ \AA}$, $c = 22.350 \text{ \AA}$, $a = b = g = 90$

Table D.4 : Indexation de la birnessite hydrothermale CsBi

D.2.1.5. Echantillon KBi-350 enregistré à 350°C

$hk\ell$	2q (°)	$d(\text{obs})$	$d(\text{calc})$	$d(\text{calc})-d(\text{obs})$
003	11.866	7.452	7.450	-0.002
006	23.869	3.725	3.725	0.000
201/11-1	36.666	2.449	2.448	-0.001
112	37.345	2.406	2.405	-0.001
204		---	2.254	
115	41.867	2.156	2.157	0.001
207	46.510	1.951	1.950	-0.001
00.12	48.902	1.861	1.863	0.002

118	49.298	1.847	1.848	0.001
20.10	55.514	1.654	1.655	0.001
11.11	58.930	1.566	1.567	0.001
310,020	65.651	1.421	1.422	0.001
313	66.926	1.397	1.397	0.000
316	70.907	1.328	1.328	0.000
00.18	76.809	1.240	1.242	0.002
	78.153	1.222		
	81.007	1.186		
31.12	87.395	1.115	1.113	-0.002

Note : les valeurs $d(hk\ell)$ sont données dans la maille $a = b\sqrt{3} = 4.926 \text{ \AA}$, $b = 2.844 \text{ \AA}$, $c = 22.350 \text{ \AA}$, $a = b = g = 90$

Table D.5 : Indexation de la birnessite hydrothermale CsBi

D.2.2. Birnessite césique CsBi

$hk\ell$	2θ (°)	$d(\text{obs})$	$d(\text{calc})$	$d(\text{calc})-d(\text{obs})$
003	11.866	7.452	7.450	-0.002
006	23.869	3.725	3.725	0.000
201/11-1	36.666	2.449	2.448	-0.001
112	37.345	2.406	2.405	-0.001
204		---	2.254	
115	41.867	2.156	2.157	0.001
207	46.510	1.951	1.950	-0.001
00.12	48.902	1.861	1.863	0.002
118	49.298	1.847	1.848	0.001
20.10	55.514	1.654	1.655	0.001
11.11	58.930	1.566	1.567	0.001
310,020	65.651	1.421	1.422	0.001
313	66.926	1.397	1.397	0.000
316	70.907	1.328	1.328	0.000
00.18	76.809	1.240	1.242	0.002
	78.153	1.222		
	81.007	1.186		
31.12	87.395	1.115	1.113	-0.002

Note : les valeurs $d(hk\ell)$ sont données dans la maille $a = b\sqrt{3} = 4.926 \text{ \AA}$, $b = 2.844 \text{ \AA}$, $c = 22.350 \text{ \AA}$, $a = b = g = 90$

Table D.6 : Indexation de la birnessite hydrothermale CsBi

D.2.3. Birnessite barrique BaBi

hkl	2θ (°)	$d(\text{obs})$	$d(\text{calc})$	$d(\text{calc})-d(\text{obs})$
003	12.5153	7.067	7.064	-0.003
006	25.1940	3.532	3.532	0.000
201/20-1	36.8214	2.439	2.440	0.001
112	37.5554	2.393	2.393	0.000
204,114		---	2.229	
115	42.5279	2.124	2.125	0.001
207	47.7283	1.904	1.908	0.004
118	50.6744	1.800	1.801	0.001
00.12	51.6584	1.768	1.766	-0.002
20.1	57.3236	1.606	1.605	-0.001
11.11	61.3003	1.511	1.516	0.005
310,020	65.8076	1.418	1.418	0.000
313	67.2527	1.391	1.391	0.000
20.13	69.4654	1.352	1.358	0.006
316	71.9056	1.312	1.316	0.004
		1.256		
319	78.3060	1.220	1.215	-0.005
00.18	81.7575	1.177	1.177	0.000
31.12	87.5921	1.113	1.106	-0.007

Note : les valeurs $d(hkl)$ sont données dans la maille $a = b\sqrt{3} = 4.913 \text{ \AA}$, $b = 2.837 \text{ \AA}$, $c = 21.192 \text{ \AA}$, $a = b = g = 90$

Table D.7 : Indexation de la birnessite hydrothermale BaBi

D.2.4. Birnessite strontique SrBi

hkl	2θ (°)	$d(\text{obs})$	$d(\text{calc})$	$d(\text{calc})-d(\text{obs})$
003	12.453	7.102	7.090	-0.012
006	25.100	3.545	3.545	0.000
201/111	36.806	2.440	2.434	-0.006
112	37.555	2.393	2.388	-0.005
204	40.507	---	2.225	
115	42.549	2.123	2.123	0.000
207	47.649	1.907	1.907	0.000
118	50.644	1.801	1.802	0.001
00.12	51.378	1.777	1.773	-0.004
20.10	57.559	1.600	1.606	0.006
11.11	61.390	1.509	1.518	0.009

310,020	65.808	1.418	1.415	-0.003
313	67.307	1.390	1.387	-0.003
	69.173	1.357		
316	71.403	1.320	1.314	-0.006
	71.842	1.313		
	78.383	1.219		
00.18	81.589	1.179	1.182	0.003
31.12	87.395	1.115	1.113	-0.002

Note : les valeurs $d(hk\ell)$ sont données dans la maille $a = b\sqrt{3} = 4.900 \text{ \AA}$,
 $b = 2.830 \text{ \AA}$, $c = 21.970 \text{ \AA}$, $a = b = g = 90$

Table D.8 : Indexation de la birnessite hydrothermale SrBi

D.2.5. Birnessites sodiques NaBi

D.2.5.1. échantillon NaBi synthétisé directement

$hk\ell$	2 θ (°)	$d(\text{obs})$	$d(\text{calc})$	$d(\text{calc}) - d(\text{obs})$
003	12.220	7.237	7.160	-0.077
006	24.620	3.613	3.580	-0.033
201	36.557	2.456	2.450	-0.006
112	37.361	2.405	2.404	-0.001
009	37.659	---	2.387	
204,114	40.202	---	2.241	
115	42.215	2.139	2.139	0.000
207	47.242	---	1.922	
118	50.226	1.815	1.816	0.001
00.12	50.978	---	1.790	
20.10,11.10	56.669	1.623	1.620	-0.003
11.11	60.634	1.526	1.531	0.005
310,020	65.495	1.424	1.424	0.000
313	66.710	1.401	1.397	-0.004
20.13	68.269		1.373	
316	70.907	1.328	1.323	-0.005
319	77.775	1.227	1.223	-0.004
220	77.775	1.227	1.233	0.006
20.16	80.678	1.190	1.373	0.183

Note : les valeurs $d(hk\ell)$ sont données dans la maille $a = b\sqrt{3} = 4.933 \text{ \AA}$,
 $b = 2.848 \text{ \AA}$, $c = 21.480 \text{ \AA}$, $a = b = g = 90$

Table D.9 : Indexation de la birnessite hydrothermale NaBi-dir obtenu par synthèse directe

D.2.5.2. échantillon NaBi-éch obtenu par échange cationique

hkl	2θ (°)	$d(\text{obs})$	$d(\text{calc})$	$d(\text{calc})-d(\text{obs})$
003	12.190	7.255	7.250	0.005
006	24.531	3.626	3.625	0.001
201	36.712	2.446	2.449	-0.003
112	37.409	2.402	2.405	-0.003
204,114	40.115	2.246	2.245	0.001
115	42.236	2.138	2.145	-0.007
207	47.020	1.931	1.931	0.000
118	50.079	1.820	1.827	-0.007
00.12	50.300	---	1.813	
20.10,11.10	56.253	1.634	1.631	0.003
11.11	60.242	1.535	1.543	-0.008
310,020	65.599	1.422	1.423	-0.001
313	66.926	1.397	1.397	0.000
20.13	68.142	sous la 313	1.375	
316	71.278	1.322	1.325	-0.003
319	77.850	1.226	1.226	0.000
31.10	80.678	1.190	1.191	-0.001

Note : les valeurs $d(hkl)$ sont données dans la maille $a = b\sqrt{3} = 4.930 \text{ \AA}$, $b = 2.848 \text{ \AA}$, $c = 21.750 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90$

Table D.10 : Indexation de la birnessite hydrothermale NaBi obtenue par échange cationique

D.2.6. Birnessites magnésiennes**D.2.6.1. échantillon MgBi-1****D.2.6.2. échantillon MgBi-2****D.2.7. Birnessite calcique CaBi**

hkl	2θ (°)	$d(\text{obs})$	$d(\text{calc})$	$d(\text{calc})-d(\text{obs})$
001	11.838	7.470	7.466	-0.004
002	23.817	3.733	3.733	0.000
110 / 200	36.419	2.465	2.465	0.000
111 / 201	38.405	2.342	2.341	-0.001
112 / 202	43.917	2.060	2.057	-0.003
	44.393	2.039	?	

004	48.763	1.866	1.867	0.000
113 / 203	52.038	1.756	1.751	-0.005
114 / 204	61.982	1.496	1.488	-0.008
310 / 020	65.547	1.423	1.423	0.000
311 / 021	66.763	1.400	1.398	-0.002
312 / 022	70.541	1.334	1.330	-0.004
313 / 023	77.326	1.233	1.236	0.003

Note : les valeurs $d(hk\ell)$ sont données dans la maille $a = b\sqrt{3} = 4.930 \text{ \AA}$,
 $b = 2.848 \text{ \AA}$, $c = 7.466 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90$

Table D.11 : Indexation de la birnessite hydrothermale CaBi

D.3. Birnessites haute-température, échantillons homogènes

D.3.1. Birnessites potassiques 1000°C

D.3.1.1. Echantillon KBi-25 enregistré à 25°C

<i>hkl</i>	<i>HKL</i>	<i>d(obs)</i>	<i>d(calc)</i>	<i>d(calc)- d(obs)</i>
	200	7.750	7.733	
002	002	7.060	7.050	
	201	6.784	6.780	
	202	5.206	5.210	
	203	4.013	4.016	
	401	3.730	3.729	
004	004	3.525	3.525	
	204	3.202	3.207	
	111	2.745	2.745	
200	600	2.578	2.578	
110	310	2.492	2.492	
111	311	2.452	2.454	
202	602	2.420	2.421	
	113	2.403	2.405	
112 / 003	312 / 003	2.348	2.349	
	405	2.276	2.278	
203	603	2.260	2.260	
113	313	2.201	2.201	
204	604	2.079	2.081	
114	314	2.034	2.035	
115	315	1.866	1.867	
008	008	1.761	1.763	
206	606	1.736	1.737	
116	316	1.709	1.710	
	117	1.634	1.635	
310	910	1.471	1.471	
208	608	1.454	1.455	
118 / 312	318 / 612	1.439	1.439	
020	020	1.423	1.423	
022	022	1.396	1.395	
314	914	1.358	1.358	

209	609	1.337	1.339
024 / 119	024 / 319	1.319	1.320
220	620	1.246	1.246
20.10	60.10	1.236	1.237
222 / 11.10	622 / 31.10	1.226	1.227
	40.11	1.209	1.217
224 / 00.12	224 / 00.12	1.175	1.175
		1.228	

Notes: the d -values were calculated using $a > b\sqrt{3} = 5.155 \text{ \AA}$, $b = 2.846 \text{ \AA}$, $c = 14.088 \text{ \AA}$, $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{g} = 90^\circ$ for subcell (hkl indices) and $A = 3a = 15.465 \text{ \AA}$, $B = b$, $C = c$, $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{g} = 90^\circ$ for the super-cell (HKL indices), bold values corresponding to super-reflections.

Table D.12 : Indexation des réflexions de structure (hkl) et de surstructure (HKL) du diffractogramme X de la birnessite KBi-1000 enregistré à 25°C. Polytype 2O

D.3.1.2. Echantillon KBi-100 enregistré à 100°C

D.3.1.3. Echantillon KBi-150 enregistré à 150°C

D.3.1.4. Echantillon KBi-250 enregistré à 250°C

D.3.1.5. Echantillon KBi-350 enregistré à 350°C

hkl	$d(\text{obs})$	$d(\text{calc})$
002	6.467	6.474
004	3.237	3.237
200, 110	2.508	2.507
201, 111	2.461	2.461
202, 112	2.338	2.338
203, 113	2.168	2.168
006		2.158
204, 114	1.982	1.982
205, 115	1.800	1.801
206, 116	1.635	1.636
008	1.619	1.619
207, 117		1.488
310, 020	1.446	1.448
312, 022	1.412	1.413
206, 118	1.360	1.360
314, 024	1.321	1.321
00.10	1.295	1.295
220, 400	1.252	1.254

209, 119	1.248	1.248
222, 402	1.230	1.231
316, 026	1.201	1.202
224, 404	1.167	1.150
20.10, 11.10	1.150	1.150
00.12		1.079

Note: The indexation has been done using $a = b\sqrt{3} = 5.014 \text{ \AA}$, $b = 2.895 \text{ \AA}$, $c = 12.848 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. The difference between $d(\text{obs})$ and $d(\text{calc})$ values do not prevail 0.002 \AA .

Table D.13 : Indexation des réflexions du diffractogramme X de la birnessite KBi-1000 enregistré à 350°C. Polytype 2H

D.3.2. Birnessites potassiques 800°C

hkl	d_{obs}	d_{calc}
002	7.120	7.112
004	3.556	3.556
200, 110	2.463	2.464
201, 111	2.425	2.427
006	2.370	2.371
202, 112	2.326	2.327
203, 113	2.186	2.186
204, 114	2.025	2.025
205, 115	1.861	1.862
008	1.778	1.778
206, 116	1.708	1.708
208, 118	1.442	1.442
310, 020	1.425	1.423
00.10	1.425	1.422
312, 022	1.396	1.395
314, 024	1.321	1.321
20.10, 11.10	1.232	1.232
220, 400	1.232	1.232
222, 402	1.214	1.214
223	1.191	1.192
00.12	1.186	1.185
224, 404	1.163	1.164
20.11, 11.11	1.146	1.145
318, 028	1.111	1.111
226, 406	1.093	1.093

Notes: the d -values were calculated using $a = b\sqrt{3} = 4.928 \text{ \AA}$, $b = 2.846 \text{ \AA}$, $c = 14.244 \text{ \AA}$, $a = b = c = 90^\circ$. The difference between $d(\text{obs})$ and $d(\text{calc})$ values do not prevail 0.002 \AA .

Table D.14 : Indexation des réflexions du diffractogramme X de la birnessite KBi-800 enregistré à 25°C .
Polytype 2H

D.4. Birnessites haute-température, échantillons hétérogènes

D.4.1. Birnessite potassique 1000°C

D.4.1.1. Echantillon KBi-25 enregistré à 25°C

d_{obs}	2O KBi ₁₀ phase		2H KBi ₁₀ phase	
	hkl	d_{calc}	hkl	d_{calc}
7.705				
7.124	002	7.121	002	7.121
4.404				
3.700				
3.560	004	3.561	004	3.561
2.746				
2.550	200	2.550		
2.485	110	2.485	200, 110	2.485
2.450	111	2.448	201, 111	2.448
2.402	202	2.401		
2.347	112	2.346	202, 112	2.347
2.247	203	2.246		
2.203	113	2.202	203, 113	2.202
2.073	204	2.073		
2.038	114	2.036	204, 114	2.036
1.897?	205	1.900		
1.872	115	1.873	205, 115	1.873
1.779	008	1.780	008	1.780
1.737	206	1.737		
1.716	116	1.717	206, 116	1.717
1.644				
1.459	208 / 310	1.458 / 1.457	208, 118	1.447
1.447	118 / 311	1.447 / 1.450		
1.430			310, 020	1.435
1.425	312 / 020	1.428 / 1.425		
1.397	313 / 022	1.393 / 1.397	312, 022	1.407
1.347	209 / 314	1.344 / 1.349		

1.350				
1.334	119	1.335	209, 119	1.335
1.322	024	1.321	314, 024	1.331
1.242	220/20.10/3 16	1.243 / 1.242		
1.236	221 / 11.10	1.238 / 1.236	20.10, 11.10	1.335
1.225	222 / 026	1.225 / 1.222		
1.110	318	1.124		

Table D.15 : Indexation des réflexions du diffractogramme X de la birnessite KBi-1000-het enregistré à 25°C. Polytypes 2O et 2H

D.4.1.2. Echantillon KBi-100 enregistré à 100°C

D.4.1.3. Echantillon KBi-150 enregistré à 150°C

<i>d_obs</i>	2O KBi ₈ phase		2H KBi ₈ phase	
	<i>hkl</i>	<i>d_calc</i>	<i>hkl</i>	<i>d_calc</i>
7.682				
7.134				
6.449	002	6.440	002	6.450
4.377				
4.325				
4.266				
4.147				
3.742				
3.216	004	3.220	004	3.225
2.858				
2.558	200	2.557		
2.503			110	2.503
2.485	110	2.486		
2.442	111	2.441		
2.376	202	2.377		
2.333			112	2.333
2.319	112	2.319		
2.196	203	2.197		
2.162			113	2.163
2.150	113	2.151		
2.000	204	2.002		
1.976			114	1.977
1.967	114	1.968		
1.897				
1.787				
1.642	206	1.644		
1.630			116	1.631
1.623	116	1.625		
1.608	008	1.610	008	1.613
1.535				
1.462	310	1.462		

1.445			310	1.445
1.423	312 }	1.426		
1.423	020	1.423		
1.410			312 / 022	1.410
1.389				
1.356	208	1.362		
1.352	118 }	1.351	118	1.356
1.338				
1.325	00.10	1.288		
1.320	022	1.389	022	
1.266	314	1.331	314	1.319
1.246				
1.246	209	1.249		
1.243	119	1.240		
1.236	024	1.301	314 / 024	1.319
1.233				
1.226	316 }	1.209	316 }	1.199
1.226	220 }	1.243	220 }	1.251
1.204	221	1.237	221	1.246
1.174	20.10	1.150	20.10	1.147
1.156				
1.128	222 }	1.221	222 }	1.229
1.100	11.10 }	1.144	11.10 }	1.147
1.098	223	1.194	223	1.202
	224	1.160	224	1.167
	Si		Si	
	308	1.082	308	1.076
	206	1.076	206	1.082

Table D.16 : Indexation des réflexions du diffractogramme X de la birnessite KBi-1000-het enregistré à 150°C. Polytypes 2O et 2H

D.4.1.4. Echantillon KBi-250 enregistré à 250°

C

hkl	250 KBi ₁₀		350 KBi ₁₀	
	d_{obs}	d_{calc}	d_{obs}	d_{calc}
002	6.453	6.454	6.471	6.460
	4.319		4.818	
	4.115		4.332	
	3.587		4.124	
004	3.227	3.227	3.231	3.230
110	2.500	2.500	2.504	2.507
	2.453		2.462	
112	2.331	2.331	2.336	2.337
113	2.161	2.162	2.166	2.167
	2.113			
	2.019			
	2.057			
	2.042			
114	1.976	1.976	1.980	1.981
	1.814		1.801	1.799

116	1.631	1.631	1.634	1.634
008	1.614	1.613	1.618	1.615
310/020	1.444	1.444	1.447	1.448
312/022	1.408	1.409	1.412	1.412
118	1.357	1.356		
314/024	1.318	1.318		
	1.289			
220/400	1.244	1.250		
222/402	2.228	1.227		
316/026	1.199	1.199		
224/404	1.166	1.166		
11.10	1.148	1.147		

Table D.17 : Indexation des réflexions du diffractogramme X de la birnessite KBi-1000-het enregistré à 250°C. Polytypes 2O et 2H

D.4.1.5. Echantillon KBi-350 enregistré à 350°C

D.4.2. Birnessite potassique 800°C

D.4.2.1. Echantillon KBi-25 enregistré à 25°C

<i>d_obs</i>	2H KBi ₈ phase		2O KBi ₈ phase		3R KBi ₈ phase	
	<i>hkl</i>	<i>d_calc</i>	<i>hkl</i>	<i>d_calc</i>	<i>hkl</i>	<i>d_calc</i>
7.136	002	7.134	002	7.134	003	7.134
3.567	004	3.567	004	3.567	006	3.567
2.514			200	2.522		2.468
2.470	200, 110	2.468	110	2.481	201	2.468
2.425	201, 111	2.432	111	2.445		2.452
2.410					112	
2.376	006	2.378	006	2.378	009	2.378
2.370			202	2.377		2.405
2.340	202, 112	2.332	112	2.343		2.405
2.218			203	2.228		2.332
2.194	203, 113	2.191	113	2.200		2.332
2.145					115	
2.054			204	2.059		2.241
2.035	204, 114	2.030	114	2.037		2.241
1.888			205	1.890		2.138
1.870	205, 115	1.867	115	1.872		2.138
1.817					118	
1.784	008	1.784	008	1.784	00.12	1.784
1.728	206	1.712	206	1.730		
1.716	116	1.712	116	1.717		
1.448	118	1.446	208	1.456		1.814
1.425	310	1.425	118	1.448	310/020	1.425
1.425	020	1.425	310	1.448	310/020	1.425

1.399	312	1.397	020	1.425	313	1.397
1.399	022	1.397	312	1.419	023	1.397
1.336	119	1.334	022	1.397	119	1.712
1.323	314	1.323	119	1.336	316	1.377
1.323	024	1.323	314	1.342	026	1.377
1.235	11.10	1.235	024	1.323		1.617
	220	1.234	11.10	1.237	316	1.323
1.219	316	1.222	220	1.241	026	1.323
1.219	026	1.222	316	1.237	00.16	1.784
1.190	00.12	1.189	026	1.222		
1.169			00.12	1.189		1.258
1.110	318	1.113				1.258
1.110	028	1.113	318	1.124		

Note : les valeurs $d(hk\ell)$ sont données dans la maille $a = 5.043 \text{ \AA}$, $b = 2.850 \text{ \AA}$, $c = 14.268 \text{ \AA}$, $a = b = c = 90^\circ$ pour le polytype 2O, $a = 4.936 \text{ \AA}$, $b = 2.850 \text{ \AA}$, $c = 14.268 \text{ \AA}$ pour le polytype 2H et $a = 4.936 \text{ \AA}$, $b = 2.850 \text{ \AA}$, $c = 21.402 \text{ \AA}$ pour le polytype 3R

Table D.18 : Indexation des réflexions du diffractogramme X de la birnessite KBi-800-het enregistré à 25°C. Polytypes 2O, 2H et 3R

D.4.2.2. Echantillon KBi-800-100 enregistré à 100°C

D.4.2.3. Echantillon KBi-800-150 enregistré à 150°C

d_{obs}	2H KBi ₈ phase		2O KBi ₈ phase	
	$hk\ell$	d_{calc}	$hk\ell$	d_{calc}
7.144	002	7.144	002	7.144
3.573	004	3.572	004	3.572
2.514			200	2.522
2.470	110	2.470	110	2.481
	111	2.434	111	2.445
2.409				
	006	2.381	006	2.381
		2.334	202	2.378
2.339	112	2.334	112	2.344
			203	2.228
2.194	113	2.193	113	2.200
2.141				
			204	2.060
2.034	114	2.032	114	2.038
1.933				
1.869	115	1.869	115	1.874
1.817				
1.786	008	1.786	008	1.786
1.727			206	1.731
1.715	116	1.714	116	1.718
1.654				

1.630				
1.534				1.450
1.448	118	1.447	118	1.457
1.448	020	1.426	310	1.448
1.426			020	1.425
1.423			312	1.419
1.398	022	1.398	022	1.397
1.338	119	1.335	119	1.337
1.338	024	1.324	314	1.342
1.324	024	1.324	024	1.324
1.324	220	1.235	11.10	1.238
1.236	026	1.223	220	1.241
1.223	222	1.217	316	1.237
	00.12	1.191	026	1.223
1.190	224	1.167	00.12	1.191

Table D.19 : Indexation des réflexions du diffractogramme X de la birnessite KBi-800-het enregistré à 150°C. Polytypes 2O et 2H

D.4.2.4. Echantillon KBi-250 enregistré à 250°C

D.4.2.5. Echantillon KBi-350 enregistré à 350°C

<i>hkl</i>	<i>d_exp</i>	<i>d_calc</i>
002	6.506	6.498
	4.326	
004	3.248	3.249
110	2.491	2.491
	2.415	
112	2.327	2.326
113	2.161	2.159
	2.105	
114	1.977	1.977
115	1.796	1.798
166	1.634	1.634
008	1.621	1.625
310/020	1.437	1.438
312/022	1.403	1.404
118	1.360	1.361
314/024	1.314	1.315
220/400	1.244	1.245
222/402	1.221	1.223
316/026	1.197	1.198
224/404	1.161	1.163
11.10	1.152	1.152
20.10	1.619	
11.11	1.530	
310, 020	1.426	
313, 023	1.398	

316, 026	1.324
220	1.235
222	1.227
319, 029	1.224
00.18	1.191
226	1.167

Table D.20 : Indexation des réflexions du diffractogramme X de la birnessite KBi-800-het enregistré à 350°C. Polytypes 2O, et 2H

D.4.3. Birnessite potassique 700°C

<i>d</i> _{obs}	2q (°)	2H KBi ₈ phase		2O KBi ₈ phase		3R KBi ₈ phase	
		<i>hkl</i>	<i>d</i> _{calc}	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{calc}	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{calc}
7.144	12.380	002	7.144	002	7.144	003	7.146
3.573	24.900	004	3.572	004	3.572	006	3.573
2.514	35.685			200	2.522		
2.470	36.343	110	2.470	110	2.481	201	2.454
		111	2.434	111	2.445		
2.409	37.297					112	2.407
		006	2.381	006	2.381	009	2.382
			2.334	202	2.378		
2.339	38.456	112	2.334	112	2.344		
				203	2.228		2.334
2.194	41.108	113	2.193	113	2.200	204	2.243
2.141	42.174					115	2.140
				204	2.060		
2.034	44.508	114	2.032	114	2.038		
1.933	46.969				1.891	207	1.923
1.869	48.679	115	1.869	115	1.874		
1.817	50.167					118	1.816
1.786	51.100	008	1.786	008	1.786	008	1.787
1.727	52.979			206	1.731		
1.715	53.379	116	1.714	116	1.718		
1.654	55.514						
1.630	56.403					20.10	1.619
1.534	60.285				1.450	11.11	1.530
1.448	64.278	118	1.447	118	1.457		
1.448	64.278	020	1.426	310	1.448	310, 020	1.426
1.426	65.392			020	1.425		
1.423	65.547			312	1.419	313, 023	1.398
1.398	66.871	022	1.398	022	1.397		
1.338	70.299	119	1.335	119	1.337		
1.338	70.299	024	1.324	314	1.342	316, 026	1.324
1.324	71.154	024	1.324	024	1.324		
1.324	71.154	220	1.235	11.10	1.238	220	1.235
1.236	77.103	026	1.223	220	1.241	222	1.227
1.223	78.077	222	1.217	316	1.237	319, 029	1.224
		00.12	1.191	026	1.223	00.18	1.191
1.190	80.678	224	1.167	00.12	1.191	226	1.167

1.169 82.438

Note : les valeurs $d(hk\ell)$ sont données dans la maille $a = 5.043 \text{ \AA}$, $b = 2.850 \text{ \AA}$, $c = 14.288 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ pour le polytype 2O, $a = 4.940 \text{ \AA}$, $b = 2.852 \text{ \AA}$, $c = 14.288 \text{ \AA}$ pour le polytype 2H et $a = 4.940 \text{ \AA}$, $b = 2.852 \text{ \AA}$, $c = 21.438 \text{ \AA}$ pour le polytype 3R

Table D.21 : Indexation des réflexions du diffractogramme X de la birnessite KBi-800-het enregistré à 25°C. Polytypes 2O, 2H et 3R

ANNEXE E. Traitements chimiques (pH) et thermiques : diffractogrammes X

Dans cette annexe sont présentés les diffractogrammes de rayons X sur poudre enregistrés pour différentes variétés de birnessite illustrant d'une part la stabilité chimique (évolution avec le pH) et d'autre part la stabilité thermique entre 100°C et 350°C (in-situ) ou après traitement à 450°C ou 600°C.

E.1. Stabilité avec le pH

E.1.1. Birnessite « monoclinique »

[Silvester, 1997 #215; Lanson, 2000 #221] ont montré que la birnessite sodique triclinique subissait une transformation structurale importante lors de celle-ci est équilibrée à bas pH (pH 2 à 5 – Figure E.1). Le feuillet initialement de symétrie orthogonale en raison d'une forte proportion de cations Mn^{3+} foliaire devient hexagonal en raison de la migration d'une partie de ces cations dans l'espace interfoliaire. Cette migration s'accompagne d'une création de 16% de sites foliaires vacants. Cette transformation structurale est probablement induite par une transformation chimique décrite par ces auteurs (dismutation du Mn^{3+} en Mn^{4+} foliaire et Mn^{2+} qui migre dans en solution).

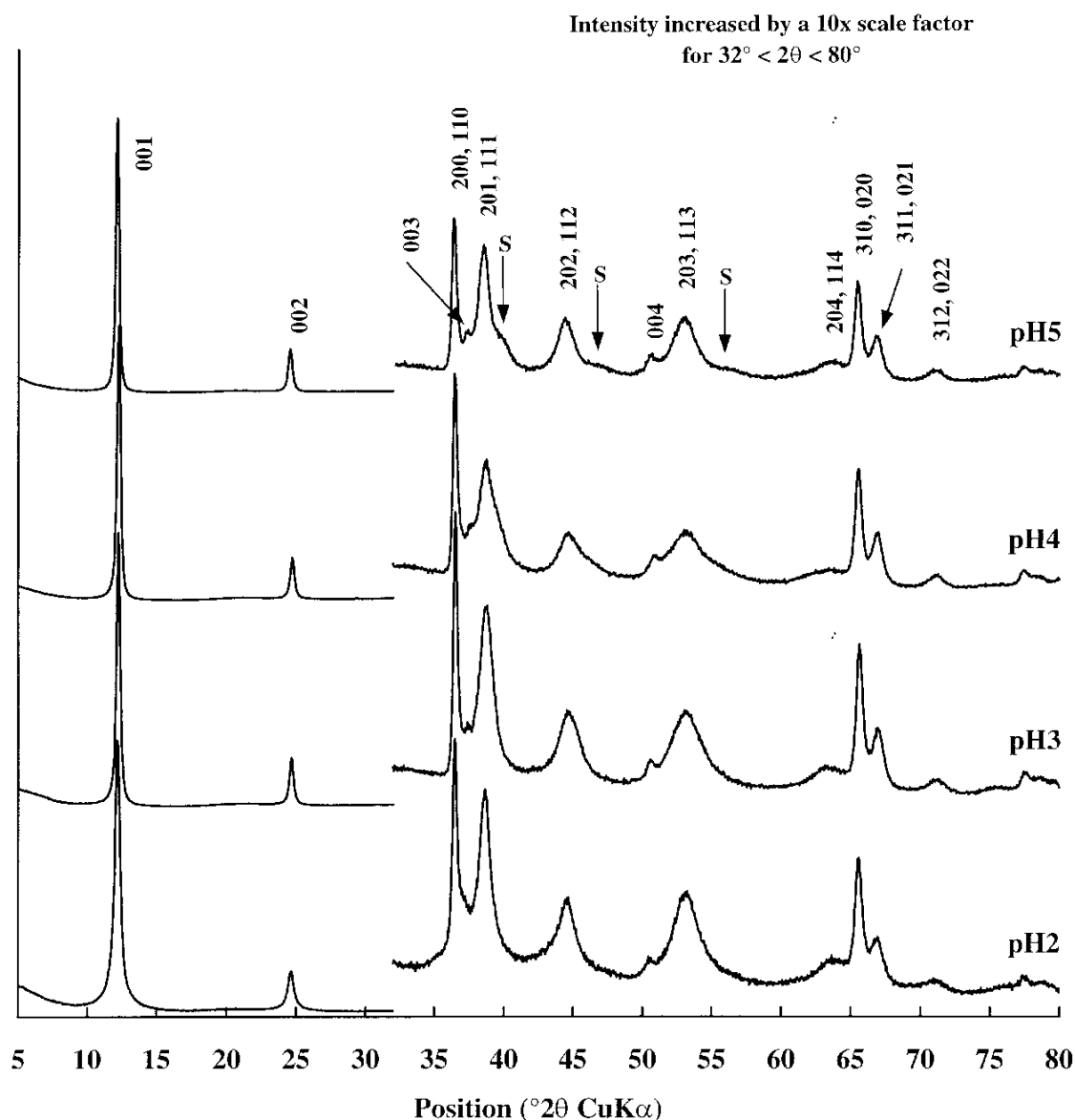


Figure E.1 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre de la birnessite sodique triclinique équilibrée à bas pH (entre 5 et 2), illustrant la transformation structurale 1T vers 1H: d'après Lanson 2000

E.1.2. Birnessite hydrothermale

Lorsque les feuillets de la birnessite ne contiennent que du Mn^{4+} , aucune évolution structurale n'est constatée (Figure E.2): la symétrie hexagonale du feuillet lacunaire est conservée. L'empilement reste également identique, de type 3R dans ce cas. L'absence de transformation structurale est probablement liée à l'absence de cations Mn^{3+} initialement dans les feuillets de la birnessite hydrothermale suggérant que la réaction de dismutation de ces

Mn^{3+} est le point de départ de l'évolution structurale observée par diffraction X pour la birnessite sodique (§ D.1.1).

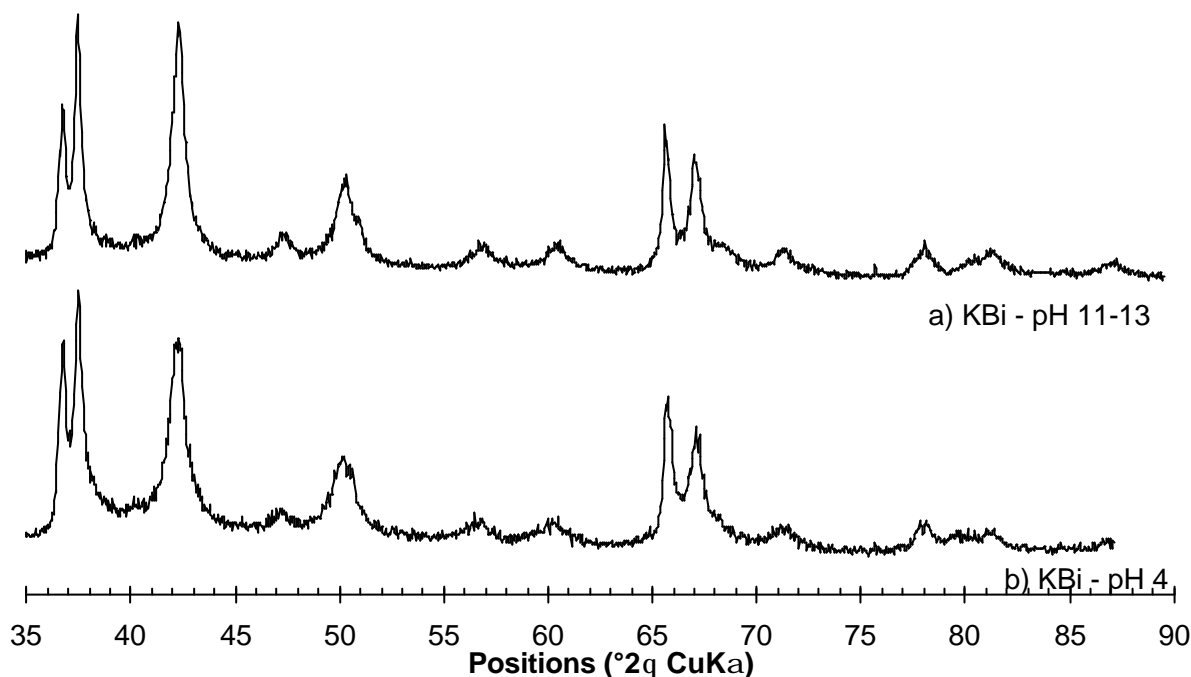


Figure E2 : Comparaison des diffractogrammes X de la birnessite hydrothermale (a) haut pH juste après la synthèse (pH 13) et (b) bas pH après équilibre à pH 4, montrant aucune évolution de la structure 3R

E.1.3. Birnessite haute-température : KBi synthétisée à 800°C

A nouveau, aucune évolution structurale n'est constatée pour l'échantillon KBi-800 équilibré à pH 4. Le feuillet reste de symétrie hexagonale, l'empilement est inchangé (Figure E.3). Cette expérience conforte l'idée présentée au paragraphe précédent concernant le rôle essentiel de la présence de cations Mn^{3+} dans le feuillet sur l'évolution structurale de la birnessite avec le pH. Nous pouvons noter également que la présence de cations Mn^{3+} interfoliaire dans la structure de la birnessite KBi-800 ne semble pas avoir d'influence sur la stabilité chimique.

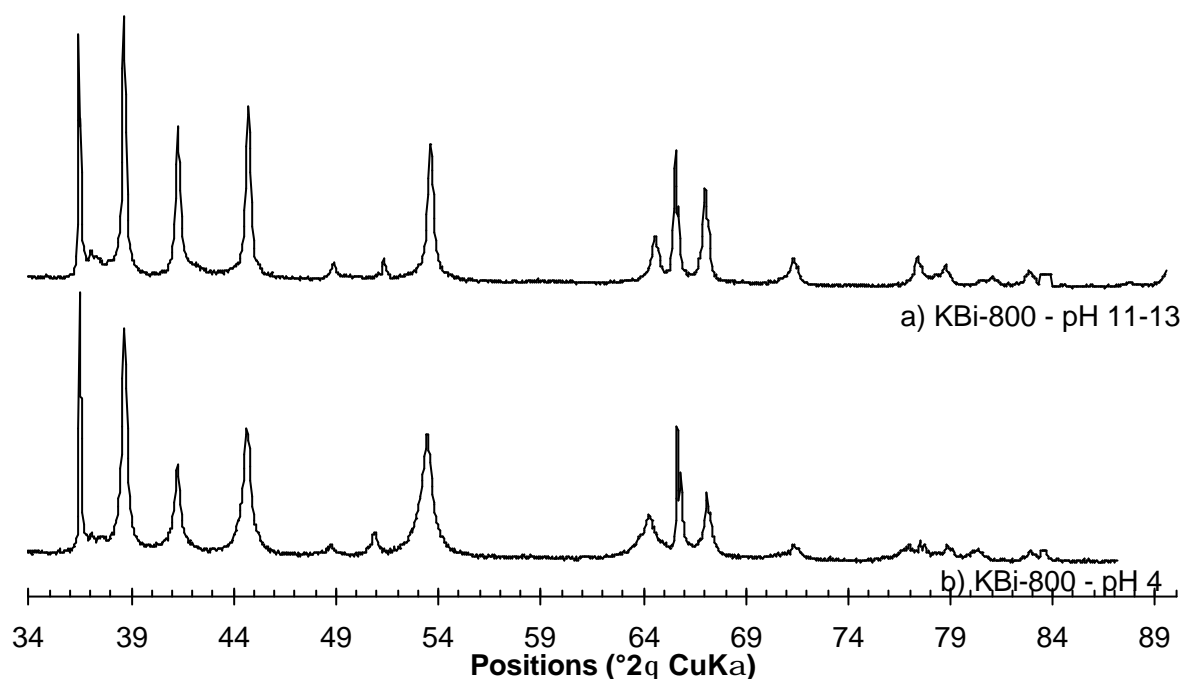


Figure E3 : Comparaison des diffractogrammes X de la birnessite KBi-800 (a) haut pH juste après la synthèse (pH 13) et (b) bas pH après équilibre à pH 4, montrant aucune évolution de la structure $2H$

E.1.4. Birnessite haute-température : KBi synthétisée à 1000°C

Les feuillets de la birnessite KBi-1000 contiennent 25% de Mn^{3+} . Contrairement à KBi-800, une évolution structurale nette est constatée après équilibre de l'échantillon à pH 4 (Figure E.4). Tout d'abord, nous pouvons remarquer une augmentation significative du désordre structural caractérisé probablement par des fautes d'empilement aléatoire nombreuses : les réflexions $hk\ell$ sont nettement plus larges, pour $\ell > 0$. La finesse de la réflexion 200/110 (36.5°) témoigne de la conservation d'un ordre à longue distance dans le plan des feuillets. D'autre part, nous constatons que la symétrie du feuillet est devenue hexagonale. Nous pouvons supposer qu'une transformation chimique et structurale similaire à celle décrite par [Silvester, 1997 #215; Lanson, 2000 #221] a eu lieu lors de l'équilibre de la birnessite KBi-1000 à pH 4, initiée très probablement par une réaction de dismutation d'une partie des cations Mn^{3+} lors de l'abaissement du pH.

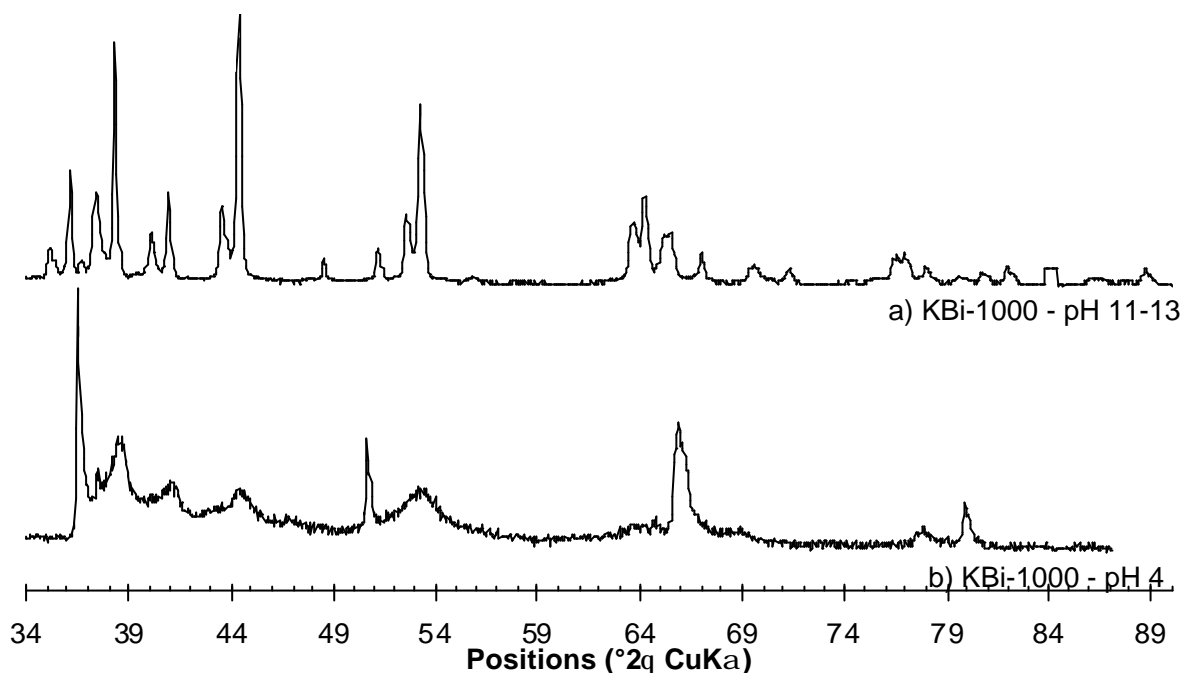


Figure E4 : Comparaison des diffractogrammes X de la birnessite KBi-1000 (a) haut pH juste après la synthèse (pH 13) et (b) bas pH après équilibre à pH 4, montrant une dégradation de la qualité cristalline accompagnée d'un changement de symétrie du feuillet

E.2. Stabilité thermique

E.2.1. *Birnessite « monoclinique » in-situ entre 25°C et 250°C*

L'enregistrement des diffractogrammes des rayons X sur poudre in-situ à différentes températures entre 100°C et 350°C montre la faible stabilité thermique de la birnessite 1M ou 1T synthétisée à température ambiante par oxydation de Mn^{2+} en solution aqueuse. A 100°C la structure lamellaire est conservée avec une périodicité $\sim 7 \text{ \AA}$ le long de l'axe c^* (Figure E.5). En revanche la partie grands angles est fortement modifiée.

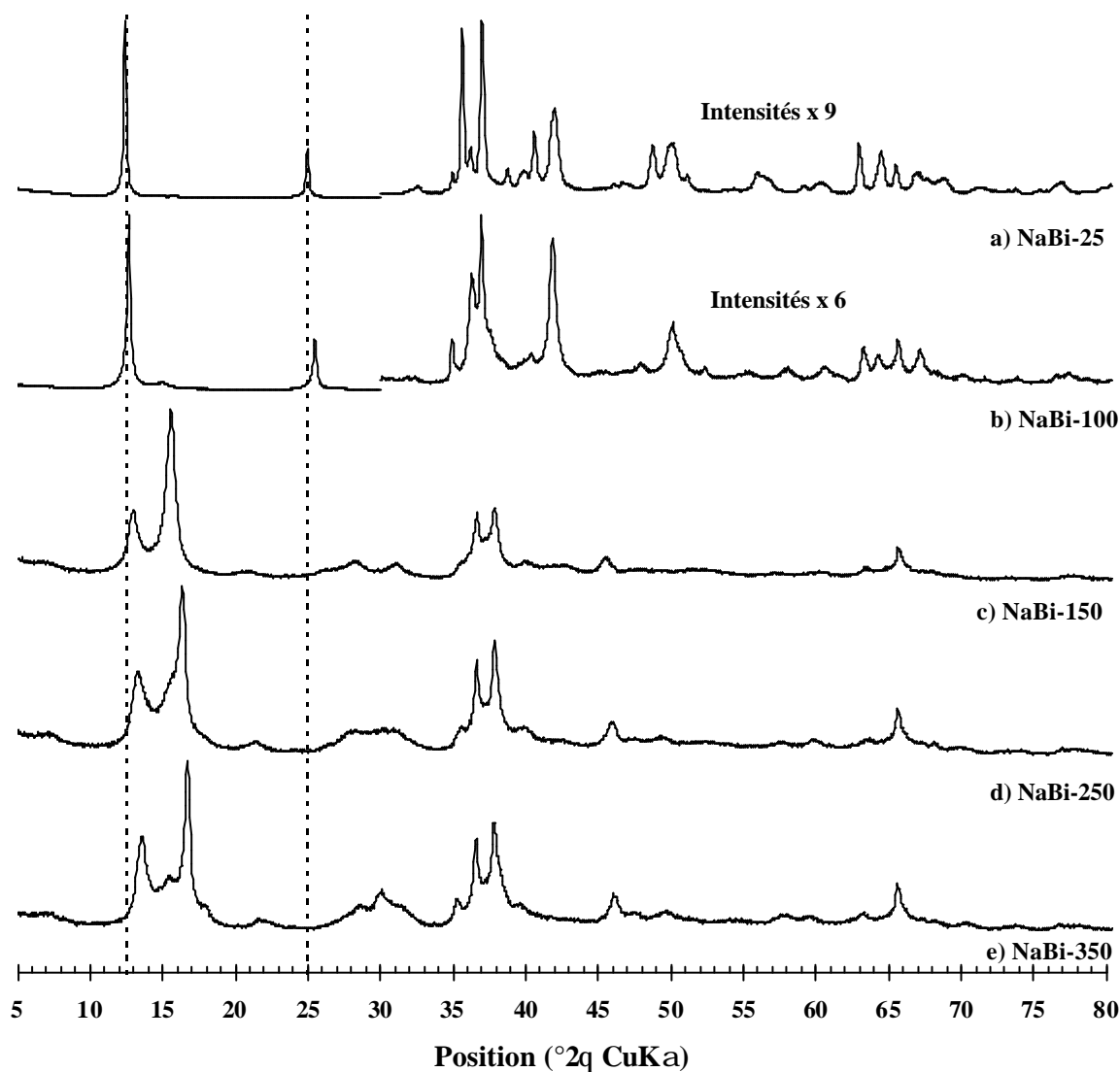


Figure E5 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre enregistrés in-situ à différentes températures entre 25° et 350°C illustrant la dégradation de la structure de la birnessite NaBi-T triclinique.

E.2.2. Birnessite hydrothermale

Il serait intéressant d'enregistrer le diffractogramme de la birnessite hydrothermal après un traitement thermique de 2h à 450°C.

E.2.3. Birnessite haute-température après traitement à 450°C et 600°C 2h

Deux échantillons de KBi-1000 ont subi un traitement thermique de 2h à 450°C et 600°C, respectivement. La rampe de chauffe a été fixée à 6°C/min comme pour les expériences de traitement thermique entre 100°C et 350°C (Figure E.6). Les diffractogrammes des rayons X sur poudre de KBi-1000-450 et KBi-1000-600 ont été enregistrés à température ambiante après refroidissement de l'échantillon.

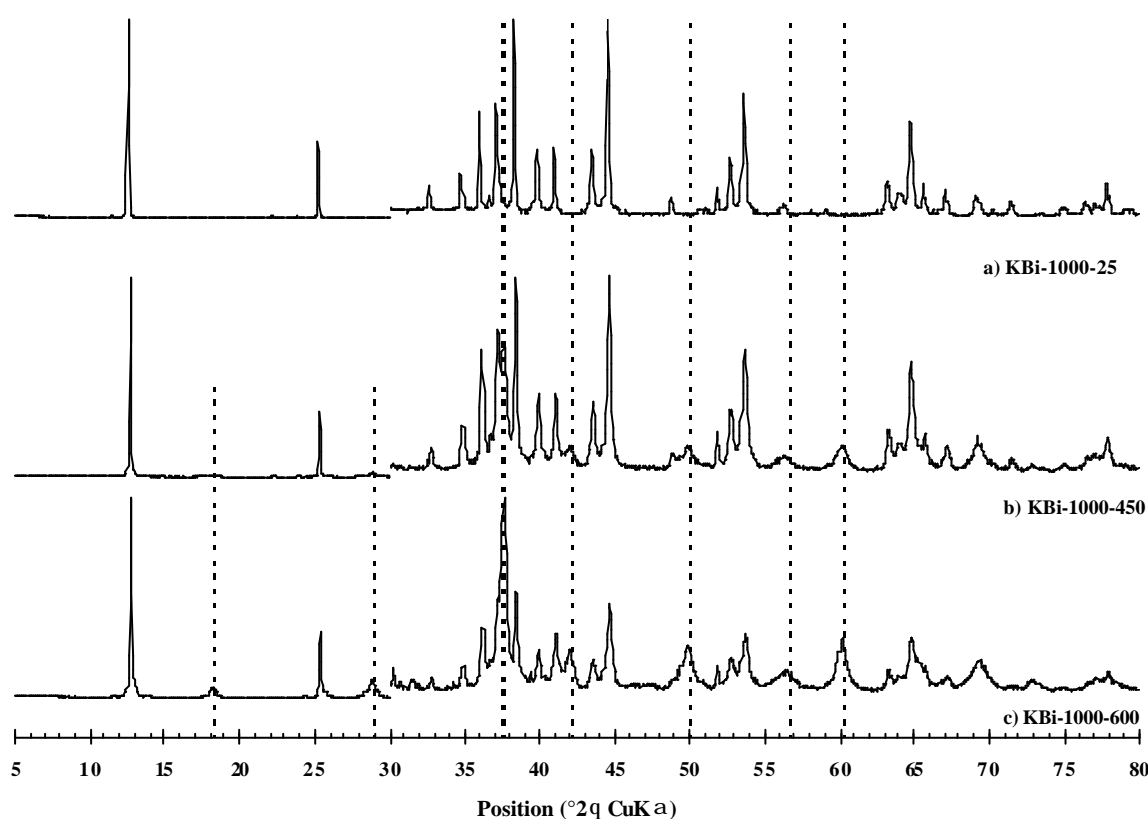


Figure E.6 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre enregistrés (a) avant traitement thermique, (b) après traitement thermique à 450°C 2h et (c) après traitement thermique à 600°C 2h, illustrant la très haute-stabilité de la structure lamellaire pour cette variété de birnessite synthétisée à très haute température. Les lignes pointillées indiquent l'apparition d'une nouvelle phase tunnel (cryptomélane [2,2]) dont la proportion dans le mélange reste mineure, même après traitement à 600°C.

ANNEXE F : Fonction de Patterson et potentiel électrostatique : macro EXCEL

```

'
' Calculate a Patterson hk0 projection
' one point at a time, with coordinates x and y
' lign is the row number of the first point of the map
' col is the column number of the first point of the map

' pour Ba_Birnessite
' SAED plan hk0

Function F_Patt_sym(x, y, lign, col)
' 2*pi*X(or Y) coordinate
dpx = 6.283185 * x
dpy = 6.283185 * y
' numero ligne de la boucle
i = lign
' Sharpening factor ; cellule = 1/2d
' tf = Exp(6 * (Worksheets.Item(1).Cells(i, col + 3).Value ^ 2))
tf = 1
Pat = 0
' Enter loop through all reflections, while Fobs not empty
Do Until IsEmpty(Worksheets.Item(1).Cells(i, col + 5).Value) = True
' h is h index, k is k index
h = Worksheets.Item(1).Cells(i, col).Value
k = Worksheets.Item(1).Cells(i, col + 1).Value
' Iobs s the intensity of hk0 refractions
' F is Fourier coefficient, initially Fobs
Iobs = Worksheets.Item(1).Cells(i, col + 5).Value

```

```

Fobs = Sqr(Iobs)
' Adjust coefficient for reflection multiplicity
If h = 0 Then Fobs = 0.5 * Fobs
If k = 0 Then Fobs = 0.5 * Fobs
' Add contribution for reflection hk0 to the summation
Pat = Pat + Fobs ^ 2 * tf * (Cos(h * dpx + k * dpy) + Cos(h * dpx - k * dpy))
i = i + 1
Loop
' Adjust for multiplier, divide by area of projection and add F(000)^2 term
' F_Patterson = 0.5 * ((Pat * (4 / 85.4)) + 468)
F_Patt_sym = Pat
End Function

```

```

Function F_Patterson(x, y, lign, col)
' 2*pi*X(or Y) coordinate
dpx = 6.283185 * x
dpy = 6.283185 * y
' numero ligne de la boucle
i = lign
' Sharpening factor ; cellule = 1/2d
' tf = Exp(6 * (Worksheets.Item(1).Cells(i, col + 3).Value ^ 2))
tf = 1
Pat = 0
' Enter loop through all reflections, while Fobs not empty
Do Until IsEmpty(Worksheets.Item(1).Cells(i, col + 5).Value) = True
' h is h index, k is k index
h = Worksheets.Item(1).Cells(i, col).Value
k = Worksheets.Item(1).Cells(i, col + 1).Value
' Iobs s the intensity of hk0 refractions
' F is Fourier coefficient, initially Fobs
Iobs = Worksheets.Item(1).Cells(i, col + 5).Value
Fobs = Sqr(Iobs)

```

```

' Adjust coefficient for reflection multiplicity
If h = 0 Then Fobs = 0.5 * Fobs
If k = 0 Then Fobs = 0.5 * Fobs
' Add contribution for reflection hk0 to the summation
Pat = Pat + Fobs ^ 2 * tf * Cos(h * dpx + k * dpy)
i = i + 1
Loop
' Adjust for multiplier, divide by area of projection and add F(000)^2 term
' F_Patterson = 0.5 * ((Pat * (4 / 85.4)) + 468)
F_Patterson = Pat
End Function

```

```

' Calcule la partie réelle du facteur de structure
'Re = somme(i) f(i) * cos 2pi (hx+ky+lz)
'Im = somme(i) f(i) * sin 2pi (hx+ky+lz)
'en entrée: lign_at, col_at = tableau atmoes
'lign_h, col_h = 1ere case de la ligne des h, k, l

```

```

Function F_struct_Re(lign_at, col_at, lign_h, col_h)
' h is h index, k is k index, l is l index
h = Worksheets.Item(1).Cells(lign_h, col_h).Value
k = Worksheets.Item(1).Cells(lign_h, col_h + 1).Value
l = Worksheets.Item(1).Cells(lign_h, col_h + 2).Value
' numero ligne de la boucle
i = lign_at
FSR = 0
' Enter loop through all atoms
Do Until IsEmpty(Worksheets.Item(1).Cells(i, col_at + 1).Value) = True
' x, y, z coordinates for each atom
x = Worksheets.Item(1).Cells(i, col_at + 1).Value

```



```

y = Worksheets.Item(1).Cells(i, col_at + 2).Value
z = Worksheets.Item(1).Cells(i, col_at + 3).Value
' 2*pi*X (or Y or Z) coordinate
dpx = 6.283185 * x
dpy = 6.283185 * y
dpz = 6.283185 * z
' occ is occupancy
occ = Worksheets.Item(1).Cells(i, col_at + 4).Value
' n is the column of scattering factor
n = Worksheets.Item(1).Cells(i, col_at + 5).Value
' Uiso is isotropic Debye-Waller factor
' Uiso = Worksheets.Item(1).Cells(i, col_at + 6).Value
' f is the scattering factor for electron diffraction
f = Worksheets.Item(1).Cells(lign_h, col_h + n).Value
' FSR is the real part of the Structural factor
' Add contribution for atom xi, yi, zi to the summation
FSR = FSR + occ * f * Cos(h * dpx + k * dpy + l * dpz)
i = i + 1
Loop
' Adjust for multiplier, divide by area of projection
F_struct_Re = FSR
End Function

```

```

' Calcule la partie imaginaire du facteur de structure
' Re = somme(i) f(i) * cos 2pi (hx+ky+lz)
' Im = somme(i) f(i) * sin 2pi (hx+ky+lz)
' en entrée: lign_at, col_at = tableau atmoes
' lign_h, col_h = 1ere case de la ligne des h, k, l

```

```

Function F_struct_Im(lign_at, col_at, lign_h, col_h)

```

```

' h is h index, k is k index, l is l index
h = Worksheets.Item(1).Cells(lign_h, col_h).Value
k = Worksheets.Item(1).Cells(lign_h, col_h + 1).Value
l = Worksheets.Item(1).Cells(lign_h, col_h + 2).Value
' numero ligne de la boucle
i = lign_at
FSI = 0
' Enter loop through all atoms
Do Until IsEmpty(Worksheets.Item(1).Cells(i, col_at + 1).Value) = True
' x, y, z coordinates for each atom
x = Worksheets.Item(1).Cells(i, col_at + 1).Value
y = Worksheets.Item(1).Cells(i, col_at + 2).Value
z = Worksheets.Item(1).Cells(i, col_at + 3).Value
' 2*pi*X (or Y or Z) coordinate
dpx = 6.283185 * x
dpy = 6.283185 * y
dpz = 6.283185 * z
' occ is occupancy
occ = Worksheets.Item(1).Cells(i, col_at + 4).Value
' n is the column of scattering factor
n = Worksheets.Item(1).Cells(i, col_at + 5).Value
' Uiso is isotropic Debye-Waller factor
'Uiso = Worksheets.Item(1).Cells(i, col_at + 6).Value
' f is the scattering factor for electron diffraction
f = Worksheets.Item(1).Cells(lign_h, col_h + n).Value
' FSR is the real part of the Structural factor
' Add contribution for atom xi, yi, zi to the summation
FSI = FSI + occ * f * Sin(h * dpx + k * dpy + l * dpz)
i = i + 1
Loop
' Adjust for multiplier, divide by area of projection
F_struct_Im = FSI
End Function

```

```
,  
  
' Calculate an electrostatic potential map - hk0 projection  
' Calcul de la partie réelle  
' one point at a time, with coordinates x and y  
' lign is the row number of the first point of the map  
' col is the column number of the first point of the map  
  
' pour Ba_Birnessite  
' SAED plan hk0  
  
Function Electrostat_pot(x, y, lign, col)  
' 2*pi*Y(or Z) coordinate  
dpx = 6.283185 * x  
dpy = 6.283185 * y  
' numero ligne de la boucle  
i = lign  
Ep = 0  
' Enter loop through all reflections, while Fobs not empty  
Do Until IsEmpty(Worksheets.Item(1).Cells(i, col + 5).Value) = True  
' h is h index, k is k index  
h = Worksheets.Item(1).Cells(i, col).Value  
k = Worksheets.Item(1).Cells(i, col + 1).Value  
' Iobs is the intensity of each hk0 reflection  
' Fobs is the module of structural Factor, phi the phase  
Iobs = Worksheets.Item(1).Cells(i, col + 5).Value  
Fobs = Sqr(Iobs)  
phi = Worksheets.Item(1).Cells(i, col + 11).Value  
' Adjust coefficient for reflection multiplicity  
If h = 0 Then Fobs = 0.5 * Fobs  
If k = 0 Then Fobs = 0.5 * Fobs  
' Add contribution for reflection hk0 to the summation (real part)
```

$Ep = Ep + Fobs * (Cos(phi) * Cos(h * dpx + k * dpy) + Sin(phi) * Sin(h * dpx + k * dpy))$

$i = i + 1$

Loop

Im(Ep)=0, Re(Ep)=2Ep, because origin at the centersymmetrical point

Electrostat_pot = 2 * Ep

End Function

,

' Calculate an electrostatic potential map - hk0 projection

' Calcul de la partie imaginaire

' one point at a time, with coordinates x and y

' lign is the row number of the first point of the map

' col is the column number of the first point of the map

' pour Ba_Birnessite

' SAED plan hk0

Function Im_Elec_pot(x, y, lign, col)

' 2*pi*Y(or Z) coordinate

$dpx = 6.283185 * x$

$dpy = 6.283185 * y$

' numero ligne de la boucle

$i = lign$

$Ep = 0$

' Enter loop through all reflections, while Fobs not empty

Do Until IsEmpty(Worksheets.Item(1).Cells(i, col + 5).Value) = True

' h is h index, k is k index

$h = Worksheets.Item(1).Cells(i, col).Value$

$k = Worksheets.Item(1).Cells(i, col + 1).Value$

'Iobs is the intensity of each hk0 reflection

'Fobs is the module of structural Factor, phi the phase

Iobs = Worksheets.Item(1).Cells(i, col + 5).Value

Fobs = Sqr(Iobs)

phi = Worksheets.Item(1).Cells(i, col + 11).Value

' Adjust coefficient for reflection multiplicity

If h = 0 Then Fobs = 0.5 * Fobs

If k = 0 Then Fobs = 0.5 * Fobs

' Add contribution for reflection hk0 to the summation (real part)

Ep = Ep + Fobs * (Sin(phi) * Cos(h * dpx + k * dpy) - Cos(phi) * Sin(h * dpx + k * dpy))

i = i + 1

Loop

'Im(Ep)=0, because origin at the centrsymmetrical point

Im_Elec_pot = Ep

End Function